

# CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE

## GENIE CHIMIQUE

VOL. 8

1958

Nos. 1/2

FIRST EUROPEAN SYMPOSIUM ON CHEMICAL ENGINEERING

### Chemical Reaction Engineering

*12th Meeting of the  
European Federation of Chemical Engineering  
Amsterdam, 7th, 8th and 9th May, 1957*

This 12th Meeting was organized by  
HET KONINKLIJK INSTITUUT VAN INGENIEURS

Afdeling voor chemische techniek

DE KONINKLIJKE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VERENIGING

Sectie voor chemische technologie en bedrijfschemie

Symposium committee: Dr. Ir. J. C. VLUGTER (*Chairman*)

Prof. Ir. E. F. BOON

Dr. C. v. HEERDEN

Dr. Ir. A. KLINKENBERG

Dr. K. RIETEMA (*Secretary*)

Dr. Ir. G. S. v. D. VLIES (*Treasurer*)

#### SYLLABUS

CHEMICAL reaction engineering is a part of chemical engineering in general. It is a new branch of science which is still in the development stage.

It aims at controlling the chemical conversions on a technical scale and will ultimately lead to appropriate and successful reactor design.

An important part is played by various factors, such as flow phenomena, mass and heat transfer, and reaction kinetics. It will be clear that in the first place it is necessary to know these factors separately.

*Yet this knowledge in itself is insufficient. The development of chemical conversions on a technical scale can only be understood from the relation and interaction between the above mentioned factors.*

This relation and interaction will be the main theme of the symposium on "chemical reaction engineering".

VOL.  
8  
195



## Opening Address

by Dr. Ir. J. C. VLUGTER

MESDAMES, MESSIEURS,

Ce m'est un grand honneur de pouvoir ouvrir le Premier Symposium Européen de la Fédération Européenne du Génie Chimique. Les associations organisatrices, l'Institut Royal des Ingénieurs et la Société Royale de Chimie aux Pays-Bas, sont très heureuses de constater qu'un si grand nombre de participants est venu à Amsterdam pour assister à la conférence.

Je vous souhaite la bienvenue à vous tous et j'espère que vous vous sentirez comme chez vous, non seulement pendant les discussions dans cette salle, mais aussi pendant tout votre séjour dans la charmante ville d'Amsterdam.

Sous ce rapport je tiens particulièrement à remercier Monsieur MORREN, Directeur du Bureau d'Enseignement de la ville d'Amsterdam et représentant de la Municipalité, de sa présence à cette ouverture, et à exprimer notre reconnaissance des facilités que les membres du Symposium reçoivent dans cette ville et de la réception de ce soir dans le Musée Municipal. Nous apprécions beaucoup, Monsieur MORREN, que vous ayez bien voulu nous accorder quelques heures de votre temps précieux.

Je me félicite de pouvoir saluer ici les présidents et les secrétaires des deux Sociétés Organisatrices et je me fais l'interprète du Comité d'Organisation du Symposium en les remerciant de la confiance qu'ils nous ont témoignée.

M'adressant maintenant à tous nos hôtes pour qui le français est la langue maternelle ou la seconde langue, je voudrais attirer l'attention sur le fait que c'était Monsieur JEAN GÉRARD qui, il y a environ cinq ans, a pris l'initiative de la fondation de la Fédération Européenne du Génie Chimique.

M. JEAN GÉRARD, nous le connaissions déjà bien avant cette date par la force stimulatrice qu'il exerçait chaque année dans l'organisation des congrès de la Société de Chimie Industrielle. Et avant la deuxième guerre mondiale il était le secrétaire énergique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée. C'était donc avec tristesse que nous avons appris la mort soudaine de ce grand organisateur pendant les manifestations à grande envergure de la Société de Chimie Industrielle à Paris en novembre de l'an dernier. Les membres de la Fédération de Génie Chimique et de la Corrosion garderont un fidèle et profond souvenir de la personnalité de M. JEAN GÉRARD.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur BIENAIMÉ, ex-président de la Société de Chimie Industrielle, d'avoir bien voulu accepter l'invitation à prendre la place de M. JEAN GÉRARD dans le Comité de Direction de notre Fédération.

MEINE DAMEN UND HERREN,

Weil es drei Konferenzsprachen gibt, will ich jetzt in deutscher Sprache fortfahren um unsere deutschen Teilnehmer herzlich zu begrüßen.

Es ist mir eine besondere Freude, Herrn Dr. BRETSCHNEIDER hier willkommen heißen zu können, der sich zusammen mit Herrn JEAN GÉRARD, der uns vor kurzem entrissen wurde, so erfolgreich angestrengt hat und noch immer bemüht ist, die Entwicklung der Europäischen Föderation zu fördern.

#### Opening address

Das Thema dieses Symposiums, die Chemische Reaktionstechnik, steht in Deutschland im Brennpunkt des technisch-wissenschaftlichen Interesses, wie es die zwei unlängst errichteten Fachausschüsse — „Chemische Reaktionstechnik“ der DECHEMA unter der Leitung von Prof. Patat und „Technische Reaktionsführung“ der Abteilung Verfahrenstechnik des Vereins Deutscher Ingenieure unter der Leitung von Prof. Wicke — beweisen. Wir haben denn auch vier wichtige Beiträge zu diesem Symposium aus Deutschland empfangen und es freut uns sehr, dass so viele deutsche Experten, darunter die Prominenten auf diesem Gebiet, nach Holland gekommen sind um ihren Teil an diesen Besprechungen zu haben.

And last but not least, Ladies and Gentlemen, I should like to say a few words of welcome to our English-speaking guests.

The organizing Dutch associations, the Royal Institute of Engineers and the Royal Dutch Chemical Society, have enjoyed the collaboration which has for quite some time existed with the corresponding English institutes, viz. The Institution of Chemical Engineers and The Society of Chemical Industry. This collaboration has led to two successful conferences, the first in London on "fluidization" and the second in Amsterdam on "oxidation processes"; and the third symposium, which will be held in London by the end of this month and which will deal with the "scaling-up of chemical plants and processes", again bids fair to be a success, considering the quality of the papers and the considerable interest it has aroused. Continuation of this collaboration is a matter of great appreciation to us. By contributing papers for this Symposium and through the presence of so many of you, you are taking an active part in the co-operation in this field between practically all the Western European countries.

In Paris at the end of last year Mr. ORIEL, as President of the Institution of Chemical Engineers, has spoken in favour of this Institution joining the European Federation, and it is hoped that it will be possible to announce the realization of this co-operation in the very near future.

I should like to say a word of welcome to Dr. FREETH, who, since the foundation of the European Federation, has done his utmost to voice the opinion of the English in the Committee of the Federation.

Finally, I should like to address the Dutch participants, who, because the congress is held in Amsterdam, of course constitute the larger part of the audience. Many of them have already taken part in the "spade-work" as regards both the organization and the scientific side and a number of them will be called upon to help also during the next two days.

Considering the work done so far to organize this Symposium I may say I feel confident as regards its further development.

In particular I should like to welcome the many students, who have come to attend in larger numbers than ever before. This is very valuable, because it gives evidence of the great interest shown by those of our juniors who, within not too long a time, will have to take over from the senior chemical engineers in universities and industry.

With these words I declare the Symposium, as far as the scientific side is concerned, open.

*First Session*

**INTRODUCTORY PAPERS**

*Chairman:* Dr. Ir. J. C. VLUGTER

*Rapporteur:* Dr. Ir. D. VAN ZOONEN

VOL.  
8  
1958

VOL.  
8  
195

# Micro- and macro-kinetics

## General Introduction to the Symposium

by Professor Dr. D. W. VAN KREVELEN\*

"The development of any phenomenon in time has a fascination of its own and the laws which it follows have an attraction to those interested in the quantitative aspect of things."

SIR CYRIL HINSHELWOOD  
in *The Structure of Physical Chemistry*

**Résumé**—La présent exposé donne un aperçu du développement historique de la cinétique chimique, suivi d'une discussion des facteurs "macrocinétiques" qui influencent le résultat final de réactions chimiques à différentes échelles. Il donne attention aux différents procédés technologiques et les problèmes y relatifs.

Finalement il résume la façon dont certains facteurs influencent l'évolution et le résultat de conversions chimiques (conversion optimale, stabilité, sélectivité, etc.).

**Zusammenfassung**—Auf eine Übersicht der historischen Entwicklung der chemischen Kinetik folgt eine Besprechung der „makrokinetischen“ Faktoren, die das Endergebnis von in verschiedenen Maßstäben durchgeführten chemischen Reaktionen beeinflussen. Die verschiedenen technologischen Verfahren und die damit verbundenen Probleme werden behandelt. Abschliessend werden die verschiedenartigen Einflüsse bestimmter Faktoren auf den Verlauf und das Ergebnis chemischer Umsetzungen (Umsetzungsgrad, Stabilität, Selektivität, usw.) zusammengefasst.

**Summary**—Following a survey of the historical development of chemical kinetics, a discussion is given of the "macrokinetic" factors which influence the ultimate result of chemical reactions on various scales. Attention is paid to the various technological performances and the problems involved, and finally a summary is given of the ways in which certain factors influence course and result of chemical conversions (optimum conversion, stability, selectivity, etc.).

### INTRODUCTION

REACTION dynamics in its widest sense is based, on the one side, upon the fundamental principles of chemical kinetics, and, on the other, upon the principles underlying chemical engineering.

We will try to outline the development of reaction dynamics and then proceed to give a general background to the papers presented at this symposium.

The development of reaction dynamics may be divided into three stages.

The period before about 1915 may be called the "empirical-phenomenological"; some names dating from the beginning of this period [about 1870] that deserve mention are those of WILHELMY, BERTHELOT and especially VAN T'HOFF, who, in

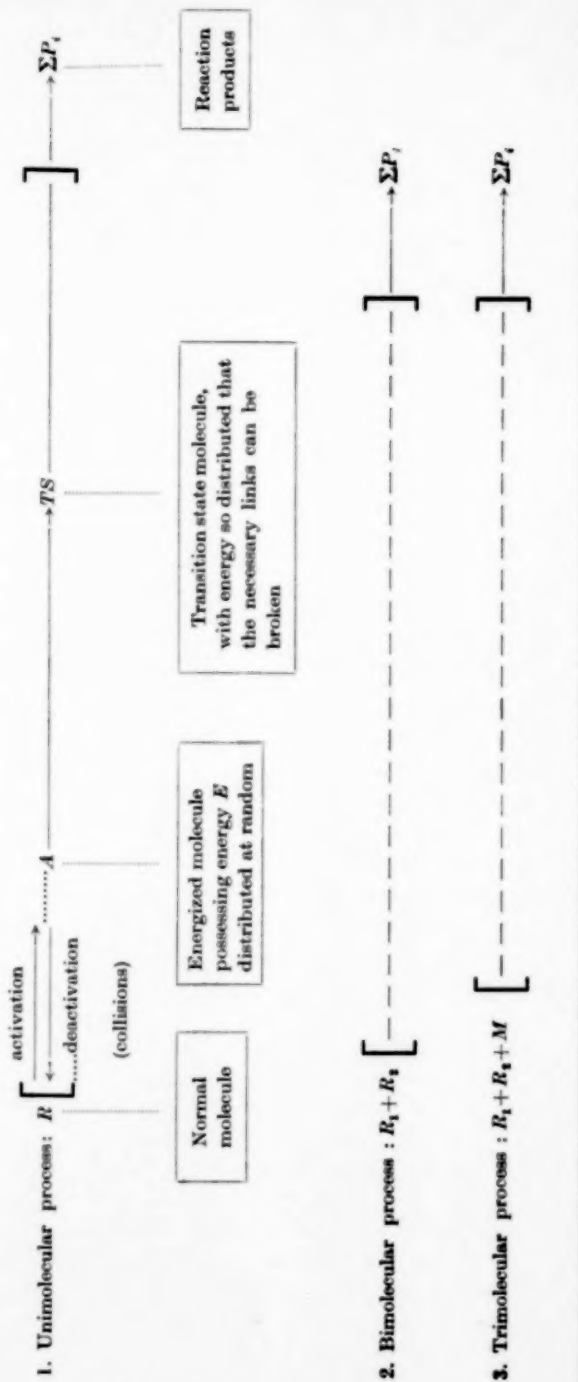
1884, wrote his *Études de dynamique chimique*. Thanks to this preparatory work Arrhenius could introduce the concepts "activation" and "activation energy" [1889]. The following years saw a large extension of experimental material [BODENSTEIN] and the germination of ideas which were far in advance of their time: such concepts as activation entropy [KOHNSTAMM, SCHEFFER and BRANDSMA, 1911], active complex [MARCELIN, 1912] and chain reaction [BODENSTEIN, 1913].

About 1915 a second, very fruitful, period begins, which I should like to call the "molecular-statistical" period, and in which interest is aroused above all in the mechanism of the activation of reacting molecules. On the one side the reaction-rate theory (homogeneous reactions) is correlated with the theory of molecular vibration [LINDEMANN, HINSHELWOOD], and on the other the theory of

\* Central Laboratory, Staatsmijnen in Limburg, Netherlands.

Table 1. Survey of classical chemical kinetics

A. ELEMENTARY KINETIC PROCESSES



B. FUNDAMENTAL MECHANISMS (Arranged according to growing complexity)

CentrokINETIC reactions			
(Special reaction centres needed, which may be produced by thermal, catalytical, inductive, photochemical, electrical or radiochemical methods)			
<b>Autokinetic reactions</b> (spontaneous) $R \rightarrow P$	<b>Homogeneous catalysis</b> After addition of catalyst reaction centres are present constantly and everywhere in the system $R_1 + K^* \rightarrow R_1 \dots K^*$ $R_1 \dots K^* + R_2 \rightarrow K^* + P$ (etc.).	<b>Induced reactions</b> Reaction centres produced by foreign reaction (Entrainer) <b>Parallel reaction</b> $R_p + R_1 \rightarrow E^*$ $E^* + R_p \rightarrow P_p$ <b>Induced reaction</b> $R_p + E^* \rightarrow P$ <b>Gross reaction</b> $2R_p + R_1 + R_2 \rightarrow P_p + P$	<b>Open chain reactions</b> Reaction centres produced by initiation reaction; constant but limited reproduction <b>Initiation</b> $R_1 \rightarrow I_1^*$ <b>Propagation</b> $I_1^* + R_1 \rightarrow I_2^* + P_1$ $I_2^* + R_2 \rightarrow I_3^* + P_2$ (etc.) <b>Termination</b> $I_1^* \rightarrow P$
			<b>Branched chain reactions</b> Reaction centres produced by initiation reaction (nucleation) and reproduced in constantly growing number <b>Initiation</b> $R_1 \rightarrow I_1^*$ <b>Propagation</b> $I_1^* + R_1 \rightarrow I_2^* + P_1$ $I_2^* + R_2 \rightarrow I_3^* + P_2$ <b>Branching</b> $I_2^* + R_2 \rightarrow I_1^* + I_3^*$ $I_3^* + R_1 \rightarrow I_2^* + P_3$ <b>Termination</b> $I_1^* \rightarrow P$

C. GROSS REACTION TYPES (Arranged according to growing complexity)

Complex reactions			
<b>Simple reactions</b>			
Unidirectional $R \rightarrow P$	Reversible $R \rightleftharpoons P$	Consecutive $R \rightarrow P \rightarrow Q$	Concurrent $R \xrightarrow{\quad} P$ $\quad \quad \quad \downarrow \rightarrow Q$
			Combinations e.g. $R \rightarrow P \rightarrow Q$ $\quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow$ $\quad \quad \quad X \quad Y$



branched reaction chains proves to shed a surprising new light on explosions and combustion reactions [SEMEV, HINSHELWOOD, POLANYI, HIRSCHFELD]. LANGMUIR's idea of activated adsorption gave a new impulse to the interpretation and understanding of heterogeneous reactions—in particular catalytic reactions—[TAYLOR], while, finally, the quantum-statistical treatment of transition states (EYRING) provided an all-embracing view of rate processes.

Meanwhile, chemical kinetics had not become easier to understand. Since the discovery of chain reactions and the sometimes highly complicated relationships involved, since the discovery also that even the true unimolecular reactions derive their activation energy from collisions between at least two molecules, the significance of the concept "order of a reaction" as a regulating principle of kinetics has waned more and more. Although the elementary steps of any reaction mechanism are simple and, without an exception, of the orders 1, 2 or 3, the precise nature of these steps becomes clear only after the reaction mechanism has been unravelled.

Towards the end of the nineteen-thirties the beginning of a new period—the third—was heralded. This was characterized by a growing interest in technological aspects. DAMKÖHLER [1937] was one of the first to show the great influence of flow factors and boundary layer phenomena on the gross result of chemical reactions. Since this moment ever more attention has been paid to the effects of fluid flow, mixing, mass and heat transfer, and to the influence of the physical fine structure of reacting substances. FRANK KAMENETSKII uses the term "*macroscopic kinetics*" for this type of chemical dynamics, to distinguish it from classical molecular "*microkinetics*". This third period might be called the "*technological*"; it is the one in which we are working, and its problems are identical with those posed in the present symposium.

#### CHEMICAL KINETICS IN THE NARROWER SENSE (MICROKINETICS)

In trying, first and foremost, to form a general view of the advance of classical chemical kinetics,

we may start from a survey (Table 1) in which our "scale of observation" becomes ever more embracing.

We distinguish into:

- A. Elementary kinetic processes (individual reaction steps).
- B. Fundamental mechanisms (series of molecular reaction steps, sum of elementary processes as mentioned under A).
- C. Gross reaction types (gross result of B).

On each of these "levels" an arrangement according to growing complexity can be made.

There are only three *elementary kinetic processes*, viz. unimolecular, bimolecular and trimolecular processes. However, each of these consists in an *activation* of the reactants, a *transition state*, and a *decomposition* into the reaction products. In principle it is now possible to calculate the rate of these elementary processes, thanks to the results of statistical and quantum mechanics.

The reaction mechanism is formed by a combination of a number of elementary processes. By the side of comparatively few "*autokinetic*" reactions (which are entirely spontaneous) there are a large number that require special reaction centres and may therefore be called "*centrokinetic*" reactions.\* After their addition to the system these reaction centres may be present constantly and at all places throughout the system (*homogeneous catalysis*), or they may be present locally (*heterogeneous catalysis*), or be produced by parallel reactions (*entrainment* or *induced* reactions); in some cases the centres are formed from the reactants by special initiating reactions (free radicals, *chain reactions*). If during a reaction the number of centres increases steadily, the reaction is autocatalytic, or—in the case of chain reactions—a branched chain reaction (most explosions are of this type). The more complex a reaction mechanism, the more involved also the kinetic relationship expressing the rate of the reaction. One of the characteristics of the most complicated reaction mechanism—that of branched chains—is that it nearly always requires nucleation, ignition. Therefore a branched-chain reaction is also a

\* The Greek word *κατάρων* (centre) means stimulus.



nucleation process. As soon as it starts it is self-accelerating.\*

Finally, the class of *gross reaction* types comprises the *simple* and the *complex conversions* (*reversible, consecutive, concurrent reactions*, etc.).

A very detailed exposition of this whole field—with the problems involved—is given in the paper by LETORT [1]. In reaction engineering it is, in general, sufficient if the over-all kinetic relationship, with its temperature-dependence, and the heat-effect of the reaction are known. These data on the chemical kinetics are of particular importance in the calculation of the optimum temperature sequence to be chosen for the reaction; the papers by DENBIGH [9] and by VAN HEERDEN [10] give striking examples in this respect.

#### "MACROKINETICS" [14, 15]

Whereas the laboratory chemist who is interested in the reaction mechanism, in general attempts—and manages—to make the reaction proceed under such conditions of dispersion and homogenization that only the rate of the reaction proper is measured, the chemical engineer, who has to work on a much larger scale, immediately faces great difficulties if he tries to obtain the same degree of dispersion and homogenization. In addition, if the engineer wants to make the reaction proceed according to a fixed temperature programme, he encounters problems of an altogether different nature than those confronting the laboratory chemist. Problems of heat production and heat removal become highly important.

As reaction kinetics are ultimately based on the elementary kinetic processes, so reaction engineering is based on three elementary processes, viz. transfer of momentum, mass and heat. These processes, too, take place on various "scales", viz.:

I. The scale of the reactor dimensions.

II. The scale of the dimensions of the "dispersion", whether this comprises solid particles, drops of liquid or gas bubbles in heterogeneous phases, or

\* Auto-acceleration in a broader sense is a characteristic of all reactions with a great exothermic heat effect.

streaks and eddies in homogeneous phases.

III. The scale of the length of molecular paths as these are encountered in very thin boundary layers and narrow pores.

#### Transport problems on the scale of the reactor dimensions

Let us first consider the transfer processes taking place on the largest of the three scales mentioned above. In this connection the first point that demands our attention is the way in which the reaction is carried out. Whereas the laboratory chemist mostly uses batch methods for reaction-rate measurement, working with closed flasks or flow methods with reactants flowing through narrow tubes, the chemical engineer often uses large continuous reactors, so that he faces the task of translating the kinetic data obtained with experimental apparatus into those applying to his own operating conditions. Fig. 1 provides a survey of the situation and of the problems involved.

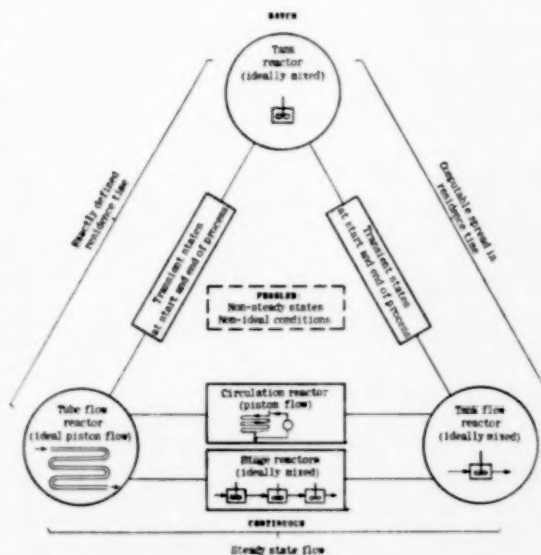


FIG. 1. Large-scale macrokinetic phenomena.

The transition from a batch process to a process carried out in an ideal tubular continuous reactor is relatively simple: both processes are characterized by a sharply defined residence time, so that the translation of batch kinetics into continuous

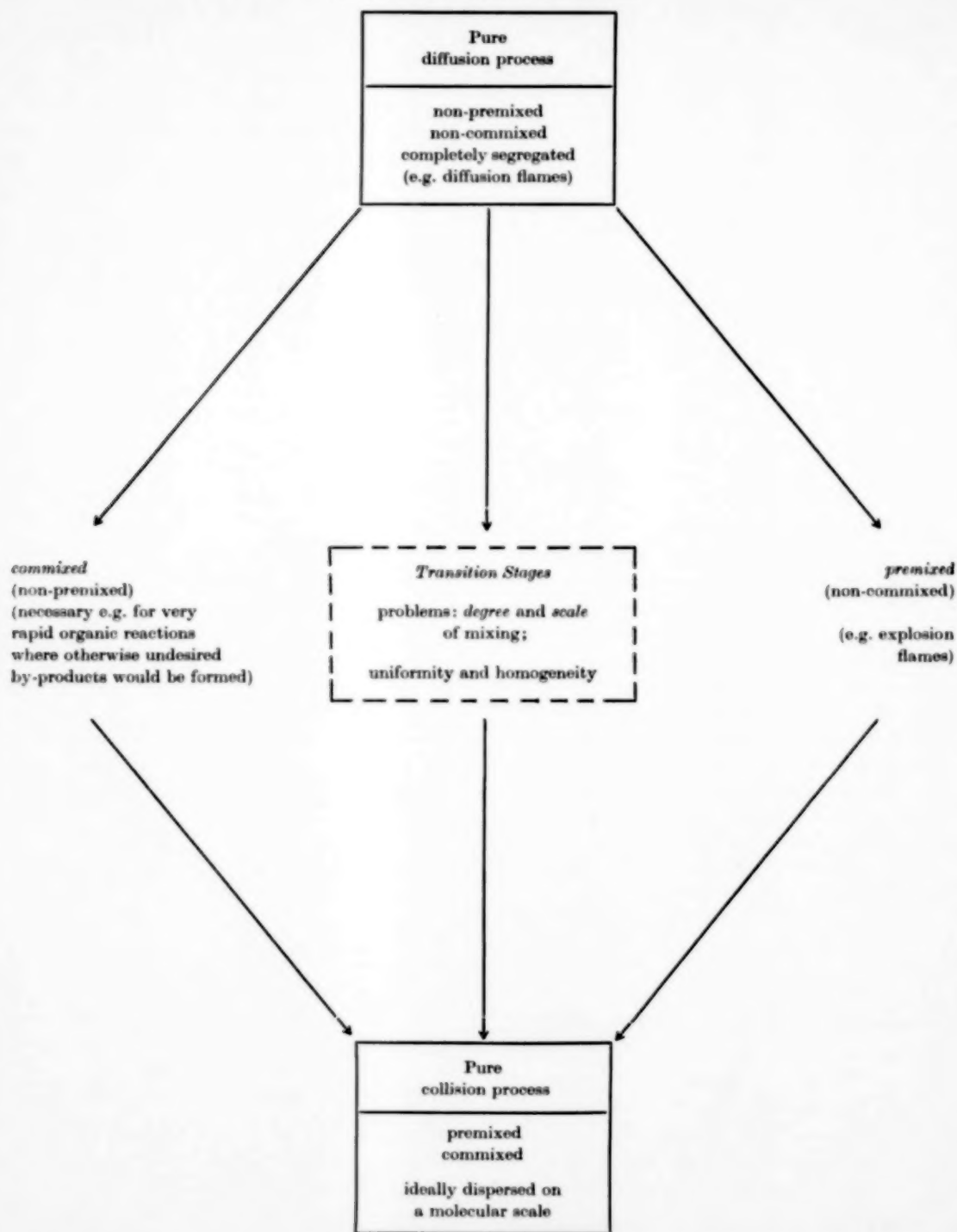


FIG. 2. Classification of homogeneous reaction systems according to degree of mixing.

kinetics is a comparatively easy task. The requirements which are to be fulfilled by processes involving fixed residence times are discussed in this symposium by WICKE [3]. The alternative way of carrying out a continuous process is in an ideally mixed tank reactor: here we are concerned not with one residence period, but with a spread in residence time, which can, indeed, be calculated. Transition stages between tube and tank reactors are the ideal stage reactor and the ideal circulation reactor. Here also, exact computation is possible; a number of American investigators have completely worked out the graphical and analytical computation methods applying to these ideal cases (MACMULLIN and WEBER [16], WEBER [17], JONES [18] PIRET [19]). However, in practice reactors may show considerable deviations from the ideal. The existence of *dead angles*, *channelling*, *back mixing*, *back diffusion* causes problems which defy exact computation. Very important work in this field has been done by DENBIGH [20], DANCKWERTS [21] and SCHOENEMANN [12]. It has been found that even if the spread in residence time is fully known, it is impossible exactly to calculate the ultimate result of a chemical reaction if its order deviates from 1. (See the contribution by KRAMERS [2].)

The problems become even more complicated if for heterogeneous systems the results obtained with batch processes have to be translated into terms of continuous reactor processes. The papers to be presented by RIETEMA [7] and HOFMANN [8] deal with certain aspects of this problem.

#### *Problems of transfer on the scale of dispersion dimensions*

Here also, we are immediately faced with a problem inherent in the realization of processes: the problem of dispersing and contacting. This matter can best be discussed by dealing separately and successively with homogeneous and heterogeneous mixtures.

**Homogeneous reaction mixtures**—A homogeneous reaction may be carried out as a pure *diffusion process* (non-premixed, non-commixed, i.e. mixing takes place neither before nor during the reaction), or—the opposite extreme case—as a pure *collision*

*process* (premixed and commixed, i.e. molecular-scale dispersion both before and during the reaction so that the reaction can be treated as a real molecular collision phenomenon). All kinds of transition stages between these two extreme cases may be encountered. However, whereas the extremes can be exactly computed, this is in most cases impossible for actual reactors. The problems involved here lie in the *degree* and the *scale* of *mixing* (see Fig. 2).

In dispersive mixing as a rule two steps may be distinguished: first a certain uniformity is reached owing to an exchange of volume elements; however, real dispersion to molecular homogeneity is always produced by diffusion processes within the "scale of uniformity". The paper presented by KRAMERS [2] gives interesting examples of this phenomenon, while DANCKWERTS's [6] contribution contains an interesting treatment of the influence of the degree of dispersion (segregation) on the ultimate result of the reaction. In his discussions DANCKWERTS [6] introduces the concept "point" as a measure of the size of an inhomogeneous element. The importance of the combination of macrokinetic and microkinetic factors for homogeneous reaction systems appears from Fig. 3, where the joint influences of chemical kinetics and transfer and mixing phenomena have been combined in a single scheme.

**Heterogeneous reaction mixtures**—With heterogeneous systems the problems are in many aspects analogous to those encountered with homogeneous mixtures, the great difference being, however, that here mixing never produces molecular-scale homogeneity but only uniformity. The heterogeneous system involves the problems of *contacting*, *surface refreshing* and *mass transfer to and through the interfaces*.

Table 2 summarizes the possibilities of phase contacting as they are utilized in engineering practice. In most cases the desired degree of dispersion of heterogeneous systems is obtained through a separate treatment; solid materials are ground and screened, liquids and gases are sprayed and atomized. In reactors with dense or fine dispersions a certain degree of mixing is obtained already by the action of the gas stream; this degree may be raised by the use of stirrers. In packed

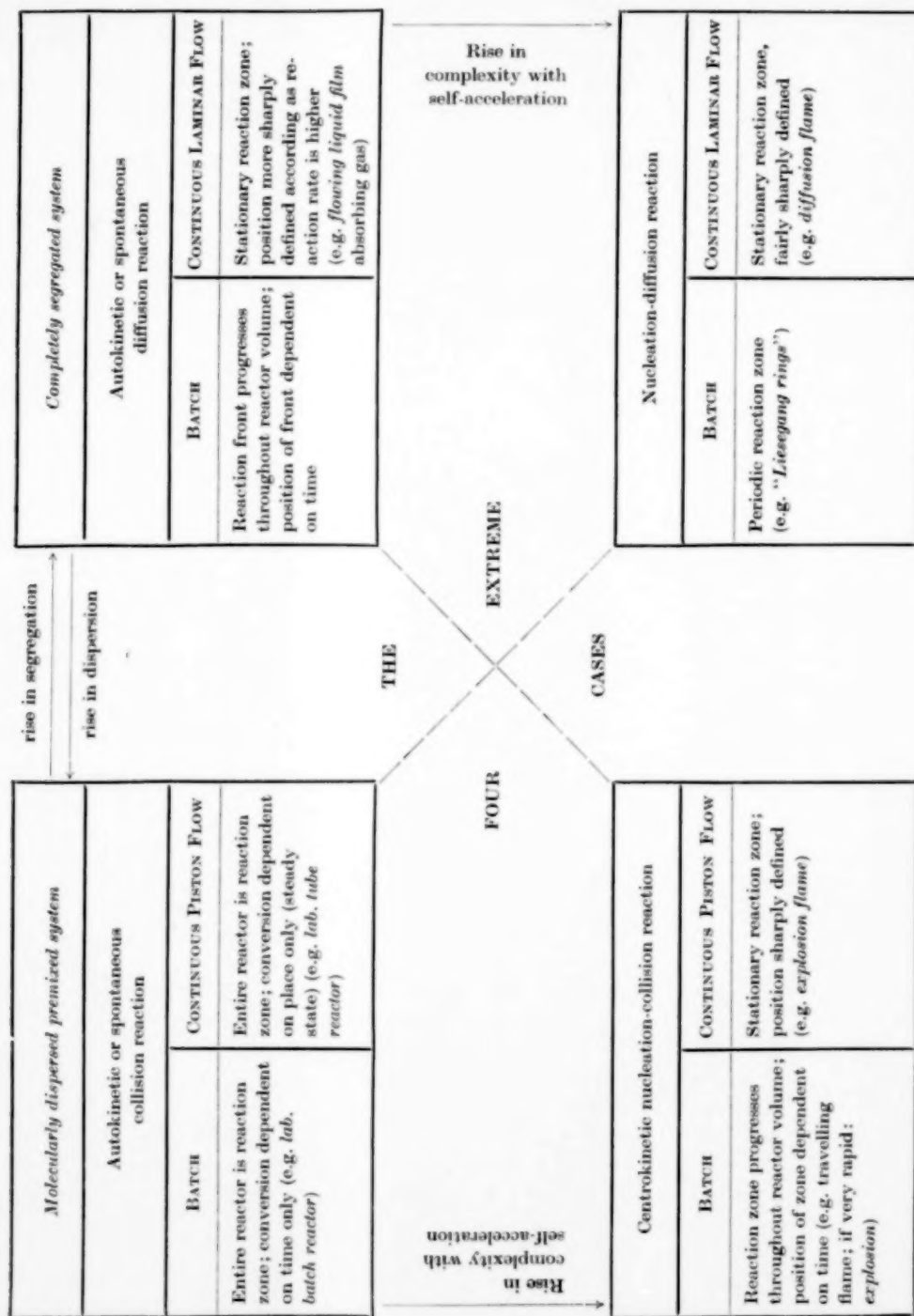


Fig. 3. Macrokinetic systematics of homogeneous reactions.

Table 2. Possibilities of contact with heterogeneous reaction mixtures

SYSTEM	Heavy phase(s) in steady coherence, without mixing			Heavy phase(s) in dense dispersion, with mixing			Heavy phase(s) in lean dispersion
	Flow through high bed	Flow through thin layer	Flow along thin layer	Flow through high bed	Flow through thin layer	Flow along thin layer	
Gas-liquid	Packed column		Wetted wall column	Bubble column or tank (saturator)	Plate column		Spray column
Liquid-liquid	Packed column do. with pulsation		Film extractor	Bubble contactor Rotating disk contactor			Bubble contactor
Gas-solid	Packed bed (fixed or moving)	Thin bed on grid ("Dünnschicht-Kontakt; Wandderrost")		Fluid bed ("Fließbett")	Fluidized thin layer ("Wirbel-schicht")	Rotating drums and kilns	Entrainment contactor (e.g. powdered coal burner and "Wirbelkammer")
Gas-liquid-solid	Packed bed (Trickle process; "Rieselverfahren")			Slurry process ("Sumpfphasenkontakt")		Rotating kilns	

beds little or no mixing takes place, excepting that produced by channelling and back diffusion.

Special importance attaches to the transfer phenomena at the interfaces. At the interface of a solid there is always a boundary layer through which mass and heat transfer takes place by diffusion only. In rapid chemical reactions this diffusive transfer may completely determine the rate. OELE's paper [11] gives a description of a very interesting catalytic reactor, used for the combustion of ammonia to NO, in which the rate of the process is completely determined by the mass transfer.

At the interface of liquids and gases also boundary layers are formed. In the old *two-film* theory of WHITMAN [23] it was assumed that at the interface between two turbulent liquids *stagnant films* are present in which transfer can be effected only

by diffusion. For the situation described, the two-film theory indeed gives the simplest physical model, although the concept "stagnant film" can no longer be upheld. Quite different is the situation where interfaces between non-turbulent flowing fluids are concerned. In this case the two-film theory does certainly not apply, and an adequate physical model is to be found rather in the *penetration* theory as set up by HIGBIE [24]. This means that the mass transfer in such a laminar film is described as diffusion in a semi-infinite layer. The paper to be presented by NYSING and KRAMERS [5] deals with an interesting case of absorption attended by chemical reaction, interpreted by means of this penetration theory.

A generalization of the penetration theory was given by DANCKWERTS [25]. According to his views the mechanism of the mass transfer at the



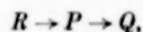
interface is as follows: at the interface an element of liquid is "charged" by absorption; this charging is governed by the laws of the penetration theory. After some time the liquid element is incorporated again in the bulk of the liquid, owing to mixing taking place (exchange of liquid elements), and replaced at the interface by a new element with a fresh surface; this element also is charged by diffusion, etc. Doubtless, for non-laminar flow of liquids DANCKWERTS's model is the most correct. In essence, the conception is identical with that of heat transfer in a fluid bed of solid particles, as given by VAN HEERDEN, NOBEL and VAN KREVELEN [26], and, afterwards, by MICKLEY and FAIRBANKS [27] (see the paper by KRAMERS [2]). Here also, the refreshing of the contact surface is a factor of great importance, which, however, is difficult to calculate. The characteristic feature is that DANCKWERTS introduced the presence of a heterogeneous element in the homogeneous phase. In its transient stages the homogeneous phase is, indeed, far more heterogeneous than is generally realized; only—the inhomogeneities observed here have no interfaces which are physically sharply defined.

A difficulty met with in applying DANCKWERTS's views to practical problems is—as already remarked—the factor of surface refreshing. Furthermore, a remarkable phenomenon is that, in spite of the great differences between the physical models, the results of computations by means of the modified penetration theory are practically equal to those obtained by the use of the two-film theory, both for physical absorption and for absorption attended by chemical reactions. Hence it is clear that for gas absorption attended by chemical reactions the treatments as given by HATTA [28] (for first-order reactions) and by VAN KREVELEN and HOFTYZER [29] (for second-order reactions) retain their value, although both treatments are based upon the two-film theory, which, from a physical point of view, is less correct.

In this symposium the paper by VAN DER VUSSE [4] gives an application of HATTA's theory viz. the oxidation of mercaptans with oxygen, where the over-all reaction rate is equally influenced by chemical reaction and diffusive transfer. It is shown that on the basis of the theory a

reactor of optimum performance can be computed. A different, more complicated case of gas-liquid reaction is dealt with in the paper by BRÖTZ and SCHNUR [13]. Here, the stress lies entirely on the transfer in the boundary layer at the gas side, while the chemism takes place also in this boundary layer, close to the interface.

Even more complicated for theoretical treatment than gas-liquid reactions are reactions between two heterogeneous liquid systems. In this symposium HOFMANN [8] deals with an interesting case of a consecutive reaction of the type



in which the intermediate product  $P$  can be removed by extraction during the reaction process. HOFMANN shows that, as long as the mass transfer takes place at a much faster rate than the chemical reaction, the problem can be treated theoretically for the various types of apparatus (tank and tube reactors); he uses the concept "Verteilungswert", which was introduced by SCHOENEMANN. However, as soon as in heterogeneous liquid systems reactions occur whose rate is of the same order as the rate of the mass transfer, the treatment becomes extremely difficult, the more so as, for one thing, there is a lack of information on the size of the contact area. RIETEMA's paper [7] deals with extremely interesting considerations on the macrokinetics of heterogeneous liquid-solid and liquid-liquid reactions. It describes a method for calculating the conversion of results of batch experiments into continuous operation for a simplified case. Complications arise due to the unpredictability of the degree of dispersion in continuous operation and due to interaction (coalescence and redispersion) of drops. In some cases this interaction proves to work favourably.

#### *Problems of transfer on the scale of the length of molecular paths*

With solid porous substances, and in particular with catalysts, yet another transfer process is encountered, which, as regards scale, can be of the order of the length of the free molecular path, viz. the penetration into the pores. This has been dealt with in an excellent way by THIELE [30], ZELDOWITSCH [31], WAGNER [32], WICKE [33], and

WHEELER [34]. The combined action of diffusion to the inside of the catalyst and reaction on the pore walls proves to exert great influence on the temperature dependence and the selectivity of reactions [15]. The paper to be presented by WICKE [3] discusses some aspects of this problem.

#### THE THERMAL PROGRAMME OF REACTORS

So far we have dealt with transfer phenomena on widely different "scales", focusing our attention on mass transfer.

However, in reaction engineering the questions of heat production and heat transfer are certainly not less important than the questions of mass transfer. The gross heat effect of a reaction is an inherent quality of the reaction itself. In the removal (or compensation) or in the utilization of this heat many problematical aspects are encountered, in particular with exothermic reactions. One of the first problems is the removal of the produced heat, and the mechanism of heat transfer through a wall. The paper by KRAMERS [2] discusses the latest views on the supply and removal of heat to and from fixed and fluid beds.

In the case of fixed beds the heat transfer through the wall should be calculated by means of the effective thermal conductance of the bed, in combination with an additional coefficient of the heat transfer at the wall. With fluid beds the case is different; here one has to consider the mechanism of the "charging and discharging" of particles near the wall, which has been described above; here, the factors determining the rate of heat exchange prove to include the heat capacity of the solid substance and the heat conductance of the bed (which is practically equal to that of the gas).

It is possible either to impose a fixed thermal programme on a reactor, by supplying or withdrawing heat, or to have the reactor operate autothermally. The choice in this matter will depend on the optimum yields obtainable.

One of the first treatises on the computation of the optimum conditions of a reaction through control of the temperature sequence was given by TEMKIN and PYZHEV [35]; it related to reversible reactions. With consecutive reactions the matter is more complicated. In our present

symposium DENBIGH [9] deals with an example of a rather complicated consecutive reaction and calculates the optimum temperature sequence.

A complete treatment of an example of an autothermic reaction is contained in the paper to be presented by OELE [11], which deals with the catalytic combustion of ammonia. This is, indeed, a case in which the overall reaction rate is determined not by the rate of the reaction proper but by the rate of the mass transfer of the reactants to the catalyst surface.

The paper to be presented by VAN HEERDEN [10] gives a highly interesting description of the autothermic reactor in its general aspects, viz. as mixed reactor and as piston flow reactor; in the latter case heat exchange and axial heat conduction are included in the considerations. VAN HEERDEN proves that, in order to be able to calculate whether a reactor will be stable when operating autothermally, one has to know four parameters only, viz. the heat effect (expressed in the adiabatic temperature rise  $\Delta T_{ad}$ ), the initial temperature  $T_0$ , the activation energy  $E$ , and the temperature  $T_c$ , i.e. the temperature at which the "Abklinglänge" (according to WICKE) is—for isothermic conditions—equal to the length of the reactor; further, he discusses the extension of the range of stability by the exchange of heat between incoming and outflowing reactants, and the influence of axial heat conduction on this range.

#### CONCLUSION

This brings us to the end of my general remarks, which were aimed at providing a common background to the highly varied papers that will be presented in this symposium.

I should like to conclude with a survey of the influences exerted by macro- and micro-kinetic factors on the ultimate results of chemical conversions. This influence is manifest in:

- (a) Changes in the dependence of the reaction rate on temperature and pressure.
- (b) Optimum conversion yields.
- (c) Stability of the reactors.
- (d) Selectivity, in the case of complex reactions.

Table 3. Influence of the principal macrokinetic factors on chemical conversions.

<i>Influence</i>	<i>Variations in the temperature (and pressure) dependence of the reaction rate may be caused by:</i>	<i>Optimum yield is favoured by:</i>	<i>(Autothermic stability) is dependent on:</i>	<i>Selectivity in the case of competitive and consecutive reactions is promoted by:</i>
<i>Factors</i>				
Basic kinetic data (and chemical nature of catalysts)	(a) Variation in rate-determining mechanism [1] (b) Shortening of chain length in chain reactions [1] (c) Competitive reactions [1] (d) Retardation by diffusion in heterogeneous reactions [3]  Retardation by diffusion in pores [3]	(a) Addition of catalysts [1] (b) Removal of inhibitors [1]	(a) Activation energy [10] (b) Heat of reaction [10, 11] (c) Initial temperature [10, 11] (d) "Abklinglange" [10, 3]	(a) Selective catalyst [1] (b) Selective inhibitor [1]
Physical fine structure of the catalyst				(a) Small internal surface area [34, 15] (b) Large external surface area <i>ibid.</i> (c) Small particle size <i>ibid.</i> (d) Large pore diameter <i>ibid.</i> (e) High effective diffusion coefficient <i>ibid.</i> (a) Little spread in residence time [2] (b) Little axial mixing [15] (c) Little channelling and few dead angles [15]
Mixing effects		(a) Incomplete homogenization (segregation) [6] (b) Little spread in residence time [2, 12] (c) Low conversion with recirculation (d) Extraction during reaction process [8] (e) Optimum area of contact surface [4, 7] (f) Refreshing of contact surface [5]  Optimum temperature curve with reversible and consecutive reactions [9]	Axial diffusion [10]	
Temperature sequence	Retardation by diffusion through external boundary layers at high temperatures [3, 11]		Heat exchange [10] (stabilizing effect)	Optimum temperature sequence [9]



Table 3 tabulates the current theoretical and practical conclusions, referring to the papers of this symposium dealing with the various problems. I think I may say that in this field of study, with its numerous aspects, our symposium is the most comprehensive survey ever given.

(Received : 10 March 1957)

## REFERENCES

*Papers to be presented at this symposium*

- [1] LETORT, M.; Introduction à la cinétique des réactions chimiques.
- [2] KRAMERS, H.; Physical factors in chemical reaction engineering.
- [3] WICKE, E.; Einfluss des Stofftransportes auf den Verlauf heterogener Gasreaktionen.
- [4] VAN DER VUSSE, J. G.; Engineering aspects of the oxidation of mercaptans in caustic solutions.
- [5] NYSING, R. A. T. O. and KRAMERS, H.; Absorption of carbon dioxide in carbonate/bicarbonate buffer solutions in a wetted-wall column.
- [6] DANCKWERTS, P. V.; The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions.
- [7] RIETEMA, K.; Heterogeneous reactions in the liquid phase.
- [8] HOFMANN, H.; Zur Berechnung von Reaktoren für Gemischtphasenreaktionen.
- [9] DENBIGH, E. G.; Optimum temperature sequences in reactors.
- [10] VAN HEERDEN, C.; The character of the stationary state of exothermic processes.
- [11] OELE, A. P.; Technological aspects of the catalytic combustion of ammonia with platinum gauze elements.
- [12] SCHOENEMANN, K.; Die Reaktionskinetik bei der Berechnung einiger typischen grosstechnischen Reaktoren.
- [13] BRÖTZ, W. and SCHNUR, F.; Ueber die Absorptionsgeschwindigkeit bei der Salpetersäureherstellung.

*Further literature cited*

- [14] FRANK-KAMENETSKII, D. A.; *Diffusion and heat exchange in chemical kinetics*. Princeton, N.J., 1955.
- [15] VAN KREVELEN, D. W.; *Chem. Ing. Techn.* 1955 **27** 124.
- [16] MACMULLIN, R. B. and WEBER, M.; *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1935 **31** 409.
- [17] WEBER, A. P.; *Chem. Eng. Prog.* 1953 **49** 26.
- [18] JONES, R. W.; *Chem. Eng. Prog.* 1951 **47** 46.
- [19] PIRET, E. L. et al.; *Chem. Eng. Prog.* 1950 **46** 290; *Ind. Eng. Chem.* 1950 **42** 817, 1951 **43** 1210.
- [20] DENBIGH, E. G.; *Trans. Faraday Soc.* 1940 **40** 352.
- [21] DANCKWERTS, P. V.; *Chem. Eng. Sci.* 1953 **2** 1.
- [22] SCHOENEMANN, K.; *Dechema Monogr.* 1952 **21** 103, 1957 **29**.
- [23] LEWIS, W. K. and WHITMAN, W. G.; *Ind. Eng. Chem.* 1924 **16** 1215.
- [24] HIGBIE, R.; *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1935 **31** 365.
- [25] DANCKWERTS, P. V.; *Ind. Eng. Chem.* 1951 **43** 1460.
- [26] VAN HEERDEN, C., NOBEL, A. P. P., and VAN KREVELEN, D. W.; *Ind. Eng. Chem.* 1953 **45** 1237.
- [27] MICKLEY, A. S. and FAIRBANKS, D. F.; *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 374.
- [28] HATTA, S.; *Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* 1932 **10** 119.
- [29] VAN KREVELEN, D. W. and HOFTYZER, P.; *Rec. Trav. Chim.* 1948 **67** 563; *Chem. Eng. Sci.* 1953 **2** 145.
- [30] THIELE, E. W.; *Ind. Eng. Chem.* 1939 **31** 916.
- [31] ZELDOWITSCH, J. B.; *Acta Physicochim. URSS* 1939 **10** 583.
- [32] WAGNER, C.; *Z. phys. Chem.* 1943 A **193** 1.
- [33] WICKE, E.; *Chem. Ing. Techn.* 1949 **21** 219; 1951 **23** 405.
- [34] WHEELER, A.; *Advanc. Catalys.* 1951 **3** 249.
- [35] TEMKIN, M. and PYZHEV, V.; *Acta Physicochim. URSS* 1940 **12** 327.

# Introduction à la cinétique des réactions chimiques

par Professeur MAURICE LETORT\*

**Résumé**—Cet exposé n'a d'autre but que de rappeler, au début du présent Symposium, quelques considérations théoriques importantes concernant la cinétique des réactions chimiques homogènes en phase gazeuse et la détermination des grandeurs cinétiques fondamentales.

La cinétique fournit des données précieuses à l'Ingénieur. Cependant, afin qu'on n'en fasse pas usage abusivement, j'attirerai l'attention sur les incertitudes que peut receler l'interprétation des mécanismes réactionnels complexes ainsi que la détermination des ordres de réaction.

**Zusammenfassung**—Dieser Vortrag hat nur die Absicht, am Anfang dieses Symposiums einige wichtige theoretische Betrachtungen über die Kinetik homogener chemischer Reaktionen in der Gasphase und die Bestimmung der grundsätzlichen kinetischen Größen hervorzuheben.

Die Kinetik verschafft dem Ingenieur wichtige Daten. Damit jedoch diese richtig verwertet werden, möchte Verfasser die Aufmerksamkeit auf Unsicherheiten hinlenken, die die Deutung der verwickelten Reaktionsmechanismen sowie die Bestimmung der Ordnung der Reaktionen beeinträchtigen könnten.

**Summary**—At the start of this Symposium this paper is only meant to deal with some important theoretical considerations on the kinetics of homogeneous chemical reactions in the gas phase and the determination of the fundamental kinetic quantities.

The engineer obtains important data from kinetics. Yet, in order to avoid incorrect use of these, attention will be drawn to the uncertainties which may affect the interpretation of the complex reaction mechanisms and the determination of the order of the reactions.

## PREMIÈRE PARTIE

### CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

#### 1. OBJET DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

LA CINÉTIQUE chimique que VAN T'HOFF appelait "dynamique chimique", a pour objet d'étudier et, grâce à cette étude, de prévoir l'influence de tous les facteurs expérimentaux, physiques et chimiques, dont dépend la vitesse des réactions chimiques.

#### 2. DÉFINITION DE LA VITESSE DE RÉACTION

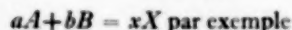
Soit une masse *invariable* d'un système chimique quelconque, mélange ou corps pur, qui réagit. La vitesse de réaction est définie par la *quantité de matière transformée dans un intervalle de temps donné*.

Pour un corps pur (décomposition, isomérisation, polymérisation) cette définition est univoque. Soit

$N$  le nombre de molécules initiales, la vitesse est donnée par la dérivée :

$$V = -dN/dt$$

Pour un mélange, la définition n'est plus univoque. Si, pendant toute la durée de la réaction, l'équation stoechiométrique :



est constamment respectée, la vitesse est donnée par l'une ou l'autre des expressions suivantes :

$$-dN_A/dt, -dN_B/dt, +dN_X/dt$$

Il est commode d'exprimer la vitesse par la valeur unique :

$$V = -\frac{dN_A}{a \cdot dt} = -\frac{dN_B}{b \cdot dt} = +\frac{dN_X}{x \cdot dt}$$

Si la réaction se fait à volume constant, il est

\* Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, Directeur Général Scientifique du Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.

commode d'autre part d'exprimer la vitesse par unité de volume. Soit l'expression :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{1}{\text{volume}} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

où ( $A$ ) est la concentration du corps  $A$ .

### 3. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE POUR MESURER LA VITESSE DE RÉACTION

Le système chimique étant enfermé dans un récipient clos (volume constant), l'analyse chimique effectuée sur des échantillons prélevés à des moments fixés peut toujours donner, en principe, la composition du système en fonction du temps. Cependant, les méthodes chimiques d'analyse sont toujours longues et la technique des prélèvements est souvent délicate pour être assuré que l'échantillon prélevé n'évolue pas pendant la durée de cette opération ; enfin, si petits qu'ils soient, les volumes prélevés modifient nécessairement le milieu examiné.

Il est donc toujours préférable d'utiliser une méthode physique d'analyse qui donne *in situ* et de façon instantanée la composition du système ou du moins la concentration d'un des réactifs ou produits de la réaction.

### 4. CINÉTIQUE CHIMIQUE ET MÉCANISME DE RÉACTION

Il est évidemment toujours possible, par une étude systématique de laboratoire, d'établir la loi de vitesse d'une réaction, sans se soucier d'en rechercher l'interprétation. Cette méthode empirique n'est cependant pas absolument satisfaisante et la transposition à une échelle plus grande des résultats obtenus ainsi, doit toujours être faite avec circonspection. En effet, les facteurs qui peuvent intervenir sont très nombreux et certains d'entre eux tiennent au réacteur lui-même (nature des parois et rapport surface/volume du réacteur) ; par exemple, toutes conditions égales d'ailleurs, telle réaction qui se fait à vitesse modérée dans une canalisation étroite, peut devenir explosive dans une canalisation plus large (c'est le cas de certaines réactions en chaînes où les radicaux libres se détruisent à la paroi).

Il est toujours préférable, à partir de l'étude de

la vitesse de réaction, d'établir le mécanisme de cette réaction (cf. *infra*, § 6, 7 et 8). Cette démarche inductive aide considérablement à l'établissement de la loi formelle des vitesses ; de plus, elle confère à celle-ci une puissance de prévision beaucoup plus étendue. Du point de vue de la science dont le but est de fournir l'interprétation des phénomènes observés, la primauté de la méthode inductive est évidente.

La réaction chimique ne met en œuvre que *trois types d'actes élémentaires* (processus monomoléculaire, bimoléculaire, trimoléculaire) mais, presque toujours, de nombreux processus élémentaires se succèdent, se contrecarrent, se combinent ou s'enchevêtrent sans qu'on puisse les isoler. La méthode générale de la cinétique consiste donc à débrouiller cet écheveau compliqué en se fondant sur la mesure de la vitesse *globale* et sur ses variations. Cette démarche exige de nombreux recoupements.

### 5. CLASSIFICATION DES RÉACTIONS CHIMIQUES DU POINT DE VUE DE LA CINÉTIQUE

Cette classification peut se faire de trois points de vue :

(a) Suivant la *complexité* de la réaction ; nous y reviendrons dans un instant.

(b) Suivant la *nature de l'énergie* qui détermine la réaction : chaleur (agitation thermique), radiation lumineuse (photochimie), radiations pénétrantes  $X$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , électrons, neutrons (radiochimie), événement nucléaire (nucléochimie).

(c) Suivant la nature du *milieu réactionnel* ; on distingue de ce point de vue :

- les réactions homogènes qui se font au sein d'une phase unique
- les réactions hétérogènes où le fait que la coexistence de deux phases est nécessaire à la réaction, permet d'induire que l'interface est le lieu de la réaction.

Expérimentalement, le caractère distinctif d'une réaction homogène est de conserver la même vitesse, toutes choses égales d'ailleurs, quelle que soit la valeur du rapport surface/volume du

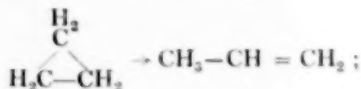
récepteur qui contient le corps ou le mélange qui réagit.

Dans cet exposé, nécessairement limité, nous ne considérerons que les réactions thermiques ou photochimiques homogènes en phase gazeuse. Au reste, ces réactions constituent le modèle auquel se réfère l'analyse du mécanisme réactionnel dans d'autres conditions.

## 6. RÉACTIONS SIMPLES. RÉACTIONS COMPLEXES

Les réactions simples ne mettent en œuvre qu'un seul acte cinétique.<sup>†</sup> Elles sont très rares. La preuve expérimentale a été faite qu'il en est effectivement ainsi pour les réactions suivantes, prises comme exemples :

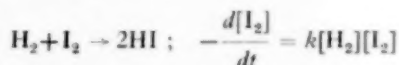
### (a) Réaction monomoléculaire



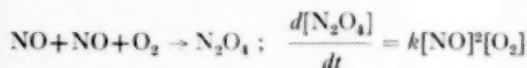
dont la loi de vitesse est

$$-\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt} = k[\text{C}_3\text{H}_6]$$

### (b) Réaction bimoléculaire



### (c) Réaction trimoléculaire



<sup>†</sup> En toute rigueur, d'après l'interprétation théorique actuellement en faveur concernant le mécanisme de la réaction chimique (théorie du complexe activé ou de l'état de transition), toute réaction simple mettrait déjà en œuvre plusieurs actes cinétiques, à savoir :

1°/ l'acte d'activation

$A + A \rightarrow A^* + A$  pour la réaction monomoléculaire  
ou  $A + B \rightarrow A^*$  pour la réaction bimoléculaire  
ou  $A + B + C \rightarrow A^*$  pour la réaction trimoléculaire

2°/ l'acte de désactivation qui est l'inverse de l'acte d'activation.

3°/ l'acte réactionnel proprement dit qui, dans tous les cas, serait :  $A^*$  (complexe activé ou état de transition)  $\rightarrow$  produits de réaction.

Dans les réactions complexes, plusieurs actes cinétiques s'effectuent concomitamment. On peut distinguer plusieurs classes parmi celles-ci :

(a) Certaines ne sont que le mélange de plusieurs réactions simples, qui, en principe du moins, pourraient être isolées les unes des autres en choisissant convenablement les conditions opératoires et en particulier la température.

Appartiennent à cette classe les réactions inverses qui concourent à l'établissement d'un équilibre chimique ;

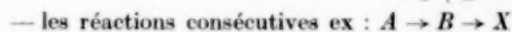
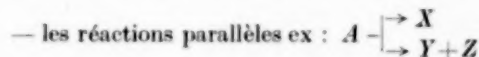


C'est le cas par exemple des deux réactions d'où résulte l'équilibre :



Il est clair que si l'on se place dans les conditions expérimentales où l'équilibre est fortement déporté d'un côté de l'équation stoechiométrique, on peut pratiquement éliminer l'une des réactions ; par exemple, à haute température seule subsiste pratiquement la réaction  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  (suivie, il est vrai, de la réaction de dissociation de la molécule  $\text{I}_2$ ).

Appartiennent également à cette classe des réactions complexes du type " mélange " :



Les lois de vitesse de ces différents cas ont été calculées (cf. par exemple : J. C. JUNGERS et A. GIRAUD, Détermination des constantes cinétiques, *Rev. Inst. français pétrole* 1952 7 311 ; 1953 8 3, 152, 561 ; 1954 9 179).

Il convient de noter que chacune des réactions citées dans le présent paragraphe peut être exprimée par une équation stoechiométrique où toutes les espèces chimiques qui interviennent peuvent être effectivement isolées, c'est-à-dire qui sont douées d'une stabilité chimique notable.

(b) D'autres réactions complexes sont caractérisées par les faits suivants :

(i) Entre l'état initial et l'état final de l'équation stoechiométrique (ex :  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ ), plusieurs actes cinétiques se succèdent.

(ii) Ces actes mettent en œuvre des édifices chimiques *extrêmement fragiles* et par conséquent éphémères, comme les radicaux libres.

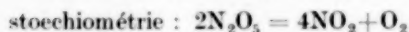
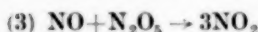
Ces réactions se répartissent en deux classes :

(a) Les réactions par stades (ou en séquence ouverte).

(b) Les réactions en chaînes (ou en séquence fermée).

Pour les distinguer des réactions consécutives telles que  $A \rightarrow B \rightarrow X$  que nous avons vues précédemment, je propose d'appeler "en séquence", ces réactions.

Le "schéma cinétique" qui représente le mécanisme de décomposition thermique du pentoxyde d'azote [R. A. Ogg, 1947] est un exemple de réaction par stades :

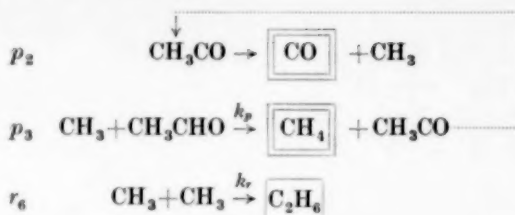
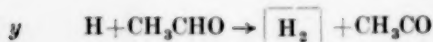
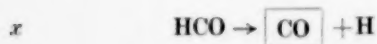
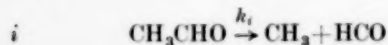


## 7. LES RÉACTIONS EN CHAÎNES

### (a) Définition

Ces réactions, qu'on rencontre très fréquemment, sont caractérisées par le fait qu'un processus (ou une suite de processus) de la séquence donne naissance à une particule identique à l'une de celles qu'il a fait disparaître ; de sorte que ce processus (ou cette suite) qu'on pourrait appeler "motif caténaire", peut se répéter identiquement à lui-même, comme les maillons d'une chaîne.

Le schéma cinétique de la décomposition thermique de l'aldéhyde acétique [P. GOLDFINGER, M. LETORT et M. NICLAUSE, 1947-52] fournit un exemple de ce type de réactions :



REMARQUE—En toute rigueur, dans un schéma cinétique, on doit toujours considérer comme théoriquement possible le processus inverse de tout processus impliqué dans ce schéma. Par exemple :  $-\text{CO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$  (1').

En effet, le principe de microréversibilité enseigne que dans tout système en état d'équilibre chimique, le nombre de molécules qui se transforment suivant un processus déterminé est égal au nombre de molécules qui subissent la transformation inverse suivant le même processus mais considéré en sens contraire.

Cependant, sauf exceptions dont nous verrons des exemples (cf. *supra* § 6 et deuxième partie, § 10), le processus inverse est infiniment lent comparativement au processus direct lorsque l'équilibre chimique correspondant à la réaction est fortement déporté du côté des produits finals. C'est le cas pour l'exemple choisi où, dans les conditions d'expérience utilisées (500°C environ et pression totale inférieure à 1 Atm) le calcul de l'équilibre chimique montre que la quantité de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  qui subsiste à l'équilibre est infime (la constante de l'équilibre :  $\text{CO} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$  est de l'ordre de  $10^{-11}$ ). Aussi, lorsqu'il en est ainsi, on est en général autorisé à négliger les processus inverses. Nous verrons cependant, dans l'exemple choisi, les raisons expérimentales qui mènent à penser que le processus inverse :  $(p_2') \text{CO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}$ , intervient constamment dans le mécanisme réactionnel (deuxième partie § 10).

### (b) Processus fondamentaux d'une réaction en chaînes

On distingue dans cette séquence, plusieurs types de processus qu'on retrouve dans toutes les réactions en chaînes :

—le processus d'*initiation* (i) qui, par décomposition monomoléculaire de la molécule  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , donne naissance à des radicaux libres ;

—les processus qu'on appelle souvent "de transfert" (x et y) ; leur importance cinétique est accessoire car ils ne correspondent qu'à un changement d'identité d'un radical, par exemple un radical  $\text{HCO}$  donnant place en définitive à un radical  $\text{CH}_3\text{CO}$  ;

—les processus de *propagation* de la chaîne ( $p_2$  et  $p_3$ ) qui, en principe, peuvent se répéter



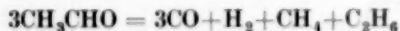
jusqu'à la consommation complète du réactif ; en fait, il y a interruption de la chaîne lorsqu'un des radicaux impliqués dans celle-ci (radicaux dits "porteurs de chaînes") disparaît dans le processus de rupture de chaîne ( $r_6$ ).

Ce mécanisme met en évidence que le radical porteur de chaîne  $\text{CH}_3$  est sollicité à la fois par deux processus  $p_3$  et  $r_6$ . Suivant l'abondance relative des actes  $p_3$  par rapport aux actes  $r_6$ , la chaîne peut être très longue ou courte.

Par exemple, la chaîne peut être si longue et les processus de propagation peuvent s'effectuer si rapidement que la réaction peut devenir explosive ; c'est le cas dans la synthèse de  $\text{HCl}$  (processus de propagation :  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  ;  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ ) où la longueur de chaînes peut atteindre 100 000 maillons. A l'inverse, la chaîne peut se réduire à quelques maillons et, à la limite, à un seul maillon. Lorsqu'il en est ainsi, la réaction ne manifeste plus les caractères distinctifs d'une réaction en chaînes tels que je vais les examiner dans la suite ; le mécanisme en séquence fermée se confond pratiquement alors, par dégénérescence, avec un mécanisme en séquence ouverte.

(c) *Stoechiométrie principale et stoechiométrie secondaire*

Considérons le schéma cinétique de la pyrolyse de l'acétaldéhyde et admettons que la chaîne se réduise à un seul maillon. Ce schéma permet d'établir immédiatement que dans ce cas l'équation stoechiométrique de la réaction serait :



A l'inverse, si pour un seul acte d'initiation, les processus de propagation se répètent plusieurs centaines de fois, les produits de la réaction décelés et dosés par analyse chimique correspondent qualitativement et (compte tenu de la précision de la méthode analytique) quantitativement à l'équation stoechiométrique :  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CO} + \text{CH}_4$ .

En fait, l'analyse chimique très fine des produits de réaction a permis d'y mettre en évidence l'existence de très petites quantités de  $\text{C}_2\text{H}_6$  et de  $\text{H}_2$  (environ 1 mole  $\text{C}_2\text{H}_6$  pour 2000 moles  $\text{CH}_4$  vers  $500^\circ\text{C}$  et pour 100 moles  $\text{CH}_4$  à  $930^\circ\text{C}$ ). Cette sorte de dosage est précieuse car elle renseigne directement sur la longueur moyenne des chaînes.

En définitive, l'équation  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CO} + \text{CH}_4$  représente la *stoechiométrie principale* de la réaction alors que  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{H}_2$  sont des produits de la *stoechiométrie secondaire*.

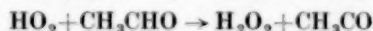
(d) *Effets de traces de corps étrangers : réaction sensibilisée, induite et auto-catalytique*

La notion de réaction en chaînes permet d'interpréter très simplement les effets de traces de corps étrangers qu'on peut ajouter aux réactifs ; ces corps étrangers peuvent d'ailleurs se trouver insidieusement présents dans les réactifs, ce qui exige dans l'étude des réactions en chaînes d'attacher une extrême importance à la *purification* des produits utilisés.

Lorsqu'une réaction se fait en chaînes, il suffit en effet de faire naître des radicaux libres dans le milieu réactionnel, grâce à une réaction accessoire, pour amorcer la chaîne. Ces radicaux peuvent provenir,

— soit d'une réaction complètement indépendante de la réaction principale ; par exemple, la pyrolyse de l'acétaldéhyde peut être amorcée par l'addition de petites quantités d'azométhane [ALLEN et SICKMAN, 1934] qui se décompose en donnant  $2\text{CH}_3 + \text{N}_2$

— soit d'une réaction entre le corps étranger et le (ou l'un) des réactifs ; par exemple la pyrolyse de l'acétaldéhyde peut être amorcée par des traces d'oxygène [LETORT, 1933] qui donnent :



(et éventuellement  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ )

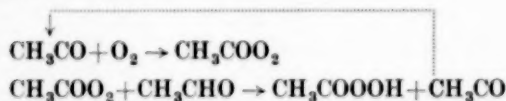
Cet apport de radicaux libres peut intervenir de deux façons :

— il est effectué dans un milieu dont la température est assez élevée pour que la réaction se fasse spontanément et ce supplément de radicaux initiateurs de chaînes se traduit par une accélération de la réaction ; par exemple, à  $477^\circ\text{C}$ , 1 volume d'oxygène pour 100 000 volumes de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (à la pression de 226 mm Hg) double la vitesse de pyrolyse de ce corps ; on dit qu'il y a "sensibilisation" de la réaction.

— cet apport est effectué dans un milieu dont la température est trop basse pour que la réaction

se fasse spontanément et il amorce la réaction qui se poursuit aussi longtemps que le corps étranger est complètement consommé ; par exemple, alors que la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  absolument pur est expérimentalement imperceptible au-dessous de  $450^\circ\text{C}$  (seuil de pyrolyse), quelques parties pour mille ( $^{\circ}/_{\infty}$ ) d'oxygène permettent de déterminer cette pyrolyse dès  $150^\circ\text{C}$  [NICLAUSE et LETORT, 1948] ; on dit qu'il y a "induction" de la réaction.

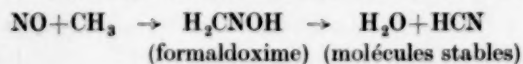
Il arrive que l'inducteur (ou le sensibilisateur) soit l'un des produits formés par la réaction principale. On dit alors que la réaction est "auto-catalytique". Par exemple, l'oxydation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  effectuée au-dessous de  $100^\circ\text{C}$  environ donne exclusivement naissance à de l'acide peracétique grâce à la chaîne :



Or, à ces températures, ce peracide se décompose lui-même très lentement en radicaux libres et ces radicaux participent eux-mêmes à l'initiation de la chaîne d'oxydation ; de sorte que la présence en quantités massives d'acide peracétique résulte en définitive d'une compétition entre sa formation relativement très rapide et sa décomposition très lente. Ces réactions auto-catalytiques sont caractérisées par l'existence *au cours* de la réaction d'un maximum de la vitesse de réaction.

#### (e) Inhibition et auto-inhibition de réaction

A l'inverse de ce que nous venons de voir, si le milieu qui réagit contient une substance étrangère qui réagit aisément avec un radical porteur de chaînes, cette substance élimine ou raccourcit un certain nombre de chaînes, ce qui se traduit par un ralentissement de la réaction. Tout se passe comme si cette substance étrangère venait multiplier les processus de rupture de chaînes. On dit qu'il y a "inhibition" de la réaction. C'est ainsi par exemple qu'on a interprété le rôle inhibiteur de l'oxyde azoteux sur de nombreuses réactions en chaînes ; NO donne lieu aux réactions suivantes :

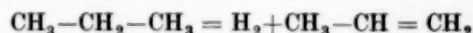


Il semble que les inhibiteurs n'interviennent pas

toujours nécessairement pour transformer les radicaux libres en molécules stables comme c'est le cas dans l'exemple précédent. Ainsi, le rôle inhibiteur du propylène dans la décomposition thermique des hydrocarbures saturés est interprété en admettant que ce carbure éthylénique réagit avec  $\text{CH}_3$  pour donner un nouveau radical (radical allyle) qui est lui-même peu réactif :



Ce dernier exemple montre qu'une réaction peut être le siège d'une "auto-inhibition". En effet, les carbures éthyléniques (qui, en règle générale, sont des inhibiteurs comme le propylène) sont des produits normaux de la décomposition thermique des hydrocarbures saturés (par ex. :



#### 8. ETABLISSEMENT DU SCHEMA CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION ; DIFFICULTÉS DE CETTE ENTREPRISE

Etant donné une réaction dont on connaît l'équation stoechiométrique ( $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CO} + \text{CH}_4$  par exemple), le schéma cinétique en exprime le mécanisme réel. Ce schéma, bien entendu, n'est pas connu *a priori*. Il constitue la conclusion d'une étude, généralement difficile et longue, souvent aléatoire, dont le but est d'exprimer les résultats expérimentaux.

Les informations dont on dispose pour cette entreprise sont de trois sortes :

(a) Les unes, qui sont classiques, se rapportent et ne peuvent se rapporter qu'au *phénomène global* ; ce sont :

- l'analyse qualitative et quantitative des produits de la réaction (établissement de l'équation stoechiométrique), compte tenu dans toute la mesure du possible, de la détection et du dosage des produits de stoechiométrie secondaire éventuellement présents en petites ou infimes quantités ;
- l'influence des concentrations des réactifs sur la vitesse de réaction ;
- l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

(b) D'autres apportent des renseignements sur les *actes élémentaires* du mécanisme lorsque celui-ci est complexe. Elles sont particulièrement précieuses dans le cas, qui est fréquent, des réactions en chaînes. Les plus importantes sont :

— l'influence éventuelle d'inducteurs, sensibilisateurs et inhibiteurs ; en particulier il est très intéressant de déterminer les caractéristiques cinétiques de la réaction induite par divers inducteurs ou par la lumière, et de les comparer aux caractéristiques cinétiques de la réaction normale (cf. *infra*) :

— la recherche de formes chimiques intermédiaires entre celles du système initial et celles de l'état final ; lorsque ces formes intermédiaires sont des radicaux libres les méthodes classiques de l'analyse sont évidemment périmées et il faut faire appel aux techniques très spéciales qui permettent de saisir des particules extrêmement fugaces (méthode dite des miroirs de Paneth, spectrométrie de masse, spectrographie, vitesse d'inversion du para-hydrogène).

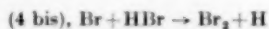
(c) Enfin, certains *arguments théoriques* peuvent être d'un grand secours pour choisir certains processus plutôt que d'autres dans l'écriture du schéma cinétique. Je dois me contenter de donner deux exemples à titre indicatif.

Dans l'interprétation du mécanisme de décomposition thermique de  $N_2O_5$ , on a longtemps admis que l'acte initial était :  $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + NO_2$  [BUSSE et DANIELS, 1927]. On a abandonné cette interprétation lorsqu'on s'est avisé que ce processus est en contradiction avec la règle de Wigner de la conservation du spin.

La synthèse de HBr se fait par un mécanisme en chaînes dont les processus de propagation sont analogues à ceux de la synthèse de HCl (cf. *supra* § 7b). Dans le schéma cinétique complet de cette réaction, on fait intervenir le processus :



pour expliquer l'effet auto-inhibiteur de HBr ; il semblerait *a priori* que le processus



pourrait également être invoqué. Mais, compte tenu des énergies de dissociation que la spectrographie a permis de déterminer pour HBr ( $D_{HBr} = 87,5$  kcal) et pour  $Br_2$  ( $D_{Br_2} = 46$  kcal) ce processus fortement endothermique aurait une énergie d'activation supérieure ou au moins égale à la différence (87,5-46) soit 41,5 kcal. Aussi ce processus est-il infiniment peu probable comparativement

au processus 4 qui est exothermique ( $D_{H_2} = 103$  kcal) et dont l'énergie d'activation doit être très faible

Parmi ces arguments théoriques, la connaissance des *énergies de liaison* est extrêmement précieuse, comme ce dernier exemple vient de le montrer. Malheureusement, sauf pour des molécules très simples, cette connaissance est lacunaire et encore controversée dans l'état actuel des choses. La cinétique chimique aura fait un grand progrès lorsqu'elle pourra disposer en toute certitude d'une table de ces valeurs.

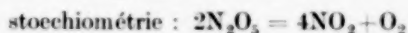
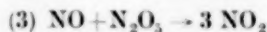
Toutes les informations dont on peut disposer étant considérées, la *difficulté majeure* de la cinétique chimique dans l'état actuel des choses réside dans le fait que, très souvent, ces informations sont trop peu nombreuses en regard de la complexité du problème posé. Il en résulte qu'il ne suffit pas qu'un schéma cinétique permette d'en déduire les caractères cinétiques expérimentaux de la réaction, pour constituer la preuve qu'il correspond à la réalité. D'autres schémas, sensiblement différents du premier, peuvent éventuellement rendre compte également de ces données expérimentales. Par exemple, on peut déduire l'ordre 1 de la réaction de décomposition de  $N_2O_5$ ,

— soit par le schéma qui a été donné précédemment [R. A. Ogg, 1947] et qui permet de calculer la loi de vitesse :

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = 2 \frac{k_1}{k'_1} k_2 [N_2O_5],$$

— soit par le mécanisme de BUSSE et DANIELS [1927] qui a été admis pendant vingt ans et qui permet de calculer la loi de vitesse :

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = 2k_1 [N_2O_5],$$



Il y aurait de l'arbitraire à préférer une interprétation à l'autre, si des considérations théoriques sur la conservation du spin ne donnaient pas, comme nous l'avons vu, un argument important



pour considérer que l'acte initial de ce dernier schéma est hautement improbable.

D'une manière générale, pour faire la preuve qu'un schéma cinétique proposé constitue la *solution univoque* d'un problème posé, il est nécessaire de soumettre ce schéma à une discussion approfondie qui d'ailleurs ne permet pas toujours de conclure lorsque les données expérimentales sont trop restreintes. Il est relativement rare que cette discussion ait été faite, ce qui entraîne à n'accepter qu'avec circonspection certains schémas cinétiques qui ont été proposés.

Concernant cette importante question de la validité des schémas cinétiques, je renvoie à la discussion qui a été faite [P. GOLDFINGER, M. LETORT et M. NICLAUSE, *Volume commémoratif Prof. Victor Henri*, Desoer, Liège, 1947-1948; M. NICLAUSE, Thèse, Nancy 1953; *Revue Institut français du Pétrole*, 1954 9 327, 419; M. LETORT, *Chimie et Industrie*, 1956 76 430] du mécanisme de décomposition thermique des vapeurs organiques de type  $M = m_1 + m_2$ , dont la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  constitue un cas particulier. Dans l'établissement de ce schéma, les auteurs se sont fixés pour règles de considérer *a priori* tous les processus sinon possibles (car ils sont innombrables) du moins chimiquement vraisemblables, et de n'accepter aucune simplification arbitraire dans les calculs. Ils ont montré, dans ce cas particulier, qu'on peut éliminer tout arbitraire dans l'écriture du schéma en comparant les données cinétiques de la pyrolyse induite à celles de la pyrolyse normale.

## 9. CALCUL DE LA LOI DE VITESSE À PARTIR DU SCHÉMA CINÉTIQUE

L'établissement et la discussion des schémas cinétiques relèvent de la compétence des chercheurs spécialisés. Le rôle de l'ingénieur est d'utiliser ces résultats. Or, quelle que soit la validité d'un schéma cinétique que propose la littérature, celui-ci, pour avoir quelque intérêt, doit permettre au moins de retrouver la loi cinétique formelle de la réaction considérée.

Considérons à titre d'exemple le schéma cinétique de R. A. Ogg donné précédemment concernant la décomposition thermique de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Il permet de calculer :

$$\begin{aligned} \text{vitesse de réaction} &= -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \\ &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_1'[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_3[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}] \quad (1) \end{aligned}$$

Afin d'exprimer cette vitesse en fonction de la concentration de  $\text{N}_2\text{O}_5$ † seule donnée accessible à l'expérience, il faut connaître à chaque instant la valeur des concentrations des produits intermédiaires  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$ . Elles sont déduites des deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} &+ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \\ &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_1'[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{d[\text{NO}]}{dt} \\ &= k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}] \quad (3) \end{aligned}$$

En toute rigueur, ce système d'équations différentielles est mathématiquement insoluble. Pour le résoudre on utilise l'approximation suivante. On considère que les formes intermédiaires  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  sont extrêmement fugaces, d'où il résulte que leurs concentrations sont extrêmement petites et que les variations de ces concentrations peuvent être considérées comme extrêmement faibles (nulles à la limite) comparativement à celles des corps initiaux et finals de la réaction (hypothèse de l'état quasi-stationnaire ou hypothèse de BODENSTEIN). Les équations (2) et (3) donnent alors immédiatement :

$$(k_2 + k_1')[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (2 \text{ bis})$$

$$\text{et } k_3[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}] = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (3 \text{ bis})$$

En explicitant l'équation (1) à partir de ces résultats, il vient :

$$\text{vitesse} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2k_1 \frac{k_2}{k_1' + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (1 \text{ bis})$$

Enfin, en admettant que la vitesse du processus 1' est beaucoup plus grande que celle du processus 2 (c'est-à-dire en admettant  $k_1' \gg k_2$ ), on a :

$$\text{vitesse} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2 \frac{k_1}{k_1'} k_2 [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (1 \text{ ter})$$

† Ou en fonction des concentrations des produits finals, ce qui reviendrait au même.

qui rend compte de l'ordre 1 que l'expérience permet d'attribuer à cette réaction.

On parviendrait au même résultat en conduisant le calcul à partir de l'équation explicite de la vitesse exprimée grâce aux produits finals par :

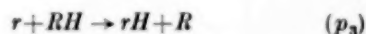
$$\text{vitesse} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

L'emploi de l'hypothèse de BODENSTEIN est justifié par les raisons suivantes :

- sans elle, on devrait renoncer à l'étude du mécanisme de la plupart des réactions complexes ;
- cette hypothèse conduit généralement à une solution satisfaisante du problème posé ;
- dans les cas assez simples pour qu'ils puissent être soumis à un calcul rigoureux (ex. :  $A \xrightarrow{\text{lent}} B \xrightarrow{\text{rapide}} X$ ), la solution rigoureuse confirme le résultat que l'approximation basée sur cette hypothèse permet d'atteindre de façon quasi-immédiate.

L'établissement de la loi de vitesse d'une réaction en chaînes se fait de manière analogue à celle

que nous venons de développer dans l'exemple d'une réaction en stades. Dans le cas de chaînes *longues*, on dispose de relations supplémentaires qui sont fort utiles à la résolution des calculs. En effet, dans ce cas, lorsque la propagation met en œuvre plusieurs processus successifs, il est évident que ces divers processus se répètent aussi souvent l'un que l'autre puisqu'ils s'entraînent l'un l'autre. Par exemple, soit la propagation de chaînes :



où  $R$  et  $r$  sont des radicaux libres et  $m$  et  $RH$  des molécules stables ; dans le cas de chaînes *longues*, on a :

$$k_2[R] = k_3[r][RH]$$

Dans l'exemple cité du mécanisme de décomposition thermique de l'acétaldéhyde, le schéma permet de calculer grâce aux méthodes qui viennent d'être dites :

$$\text{vitesse initiale} \quad V_0 = k_p \left( \frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

## DEUXIÈME PARTIE

### INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE DE RÉACTION.

#### ORDRES DE RÉACTION

##### 1. INANITÉ DE LA PRÉTENDUE "LOI DES VITESSES DE GULDBERG ET WAAGE"

DES compilateurs maladroits de VAN T'HOFF ont trop longtemps laissé s'accréditer l'idée que la réaction d'équation stoechiométrique :

$aA + bB + \dots = xX + yY + \dots$  obéit à la vitesse donnée par l'expression :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b \dots$$

où  $k$  représente une constante qui ne dépend que de la température (constante de vitesse). Suivant la valeur de la somme  $n = a + b + \dots$  on a distingué

les réactions appelées *indifféremment* monomoléculaires ou d'ordre 1 ( $n = 1$ ), bimoléculaires ou d'ordre 2 ( $n = 2$ ), trimoléculaires ou d'ordre 3 ( $n = 3$ ), etc....

Cette prétendue loi est issue du raisonnement bien connu *mais inexact* qui a permis à GULDBERG et WAAGE [1867] de retrouver la loi d'action des masses. Sauf dans les cas (très rares) où la réaction est constituée d'un acte unique, cette prétendue loi est dénuée de tout fondement et même dans le cas de la réaction monomoléculaire elle ne s'applique pas nécessairement aux très faibles pressions où l'ordre peut être supérieur à 1.

Dans le cas général, l'équation stoechiométrique

(qui n'a d'autre rôle que d'exprimer la loi de conservation de la masse) n'est d'aucun secours en cinétique chimique, comme nous l'avons vu (première partie § 6, 7, 8). D'où la nécessité de distinguer entre équation stoechiométrique (où figure le signe =) et l'équation cinétique qu'on effectuera du signe  $\rightarrow$ .

## 2. DÉFINITION MODERNE DE L'ORDRE D'UNE RÉACTION [TOLMAN, 1927 ; KASSEL, 1932]

Il arrive cependant *fréquemment* que la loi de vitesse d'une réaction dont l'équation stoechiométrique est donnée dans le paragraphe précédent, peut être écrite sous la forme :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^p[B]^q \dots$$

$k$  étant la constante de vitesse indépendante de la température et les exposants  $p, q$ , étant différents, individuellement et par leur somme, des coefficients stoechiométriques  $a, b$ , ...

S'il en est ainsi, la somme des exposants  $p+q+\dots = n$  de la loi de vitesse est appelée *ordre de la réaction* [TOLMAN, 1927 ; L. KASSEL, 1932] ;  $n$  est l'ordre global ;  $p, q \dots$  sont les ordres partiels en fonction des réactifs  $A, B \dots$  respectivement.

*L'ordre n'est donc plus que l'expression d'un fait d'expérience.*

Il doit être distingué absolument de la *molécularité* qui, elle, désigne le nombre de molécules qui sont effectivement impliquées dans l'acte réactionnel. Alors que l'ordre est une donnée d'expérience, la molécularité n'est quasiment jamais accessible directement ; elle résulte d'une interprétation qui est, elle-même, très généralement tributaire d'hypothèses (cf. première partie § 8). C'est seulement dans le cas des réactions simples (qui sont exceptionnelles) qu'ordre et molécularité ont la même valeur : ordres 2 et 3 pour réactions bi et trimoléculaires, ordre 1 (sauf aux très faibles concentrations) pour réactions monomoléculaires.

La molécularité exprimant un mécanisme ne peut jamais être que 1, 2 ou 3. Une molécularité 4 est impossible car on n'a aucune raison théorique

ni expérimentale de penser qu'il puisse exister des chocs plus complexes que des chocs triples.

Par contre, et contrairement aux nécessités de l'ancienne terminologie, l'ordre peut être *entier ou fractionnaire, positif ou négatif*. Ainsi, la vitesse initiale de pyrolyse de l'acétaldéhyde est d'ordre 1,5 ; la vitesse de pyrolyse du propane est d'ordre 1,3.

Il arrive que l'ordre soit *nul* ; par exemple l'oxydation photochimique de l'acétaldéhyde [FILLET, NICLAUSE et LETORT, 1953] et de l'éther dibenzyle [DEBLAIS, NICLAUSE et LETORT, 1954] est d'ordre nul par rapport à l'oxygène :

$$V_{ph} = kI_a^{1/2}[RH][O_2]^0$$

où  $I_a$  est l'intensité lumineuse absorbée,  $(RH)$  et  $(O_2)$  les concentrations de la molécule organique et de l'oxygène dissous respectivement.

## 3. RÉACTIONS QUI N'ADMETTENT PAS D'ORDRE

Il se trouve aussi pour certaines réactions que la vitesse ne peut pas être exprimée par une équation du type précédent ; exemples :

synthèse du gaz bromhydrique  $H_2 + Br_2 = 2HBr$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$$

[BODENSTEIN et LIND, 1906]

synthèse du gaz chlorhydrique  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k[H_2][Cl_2]^2}{k'[H_2][O_2] + k''[Cl_2]}$$

[BODENSTEIN et THON, 1925]

vitesse *initiale* de pyrolyse des vapeurs organiques :  $M = m_1 + m_2$  (cas général)†

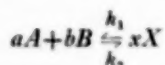
$$\frac{d[M]_0}{dt} = \frac{k[M]_0^{3/2}}{k'[M]_0 + k''[M]_0^{1/2} + k'''}$$

[P. GOLDFINGER, M. LETORT et M. NICLAUSE]  
1947-1952,

† Cette expression générale peut se simplifier suivant le cas particulier considéré : par exemple pour la pyrolyse de l'acétaldéhyde l'ordre est 3/2 et pour celle de  $C_2H_6$ , il est 1.

#### 4. LA LOI DE VITESSE D'UNE RÉACTION DONNE IMMÉDIATEMENT LA LOI DE VITESSE DE LA RÉACTION INVERSE

Soit par exemple la réaction d'équilibre dont l'équation stoechiométrique est :



L'hypothèse de GULDBERG et WAAGE suivant laquelle l'état d'équilibre thermodynamique résulte de réactions inverses d'égale vitesse, est maintenant un fait d'expérience grâce à l'emploi d'éléments marqués. A l'équilibre des deux égalités suivantes doivent donc se trouver vérifiées simultanément :

Relation thermodynamique:  $k_1[A]^a[B]^b = k_2[X]^x$   
(loi d'action de masse)

Relation cinétique exprimant que les réactions inverses sont d'égale vitesse :

$$k_1[A]^p[B]^q = k_2[X]^w$$

Admettons que  $p$  et  $q$  soient connus par expérience ; la valeur  $w$  est donnée par :

$$[X]^w = [A]^p[A]^{b-a}[B]^{q-b}$$

Par exemple, l'expérience montre que la formation du phosgène (équation stoechiométrique :  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ ) obéit à la loi cinétique  $+d[\text{COCl}_2]/dt = k_1[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$ . On en déduit immédiatement que la décomposition thermique du phosgène doit obéir à la relation :

$-d[\text{COCl}_2]/dt = k_2[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$ , ce que l'expérience a vérifié [BODENSTEIN].

#### 5. ORDRE SIMPLE NE SIGNIFIE PAS NÉCESSAIREMENT MÉCANISME SIMPLE

Les réactions simples mono, bi et trimoléculaire sont nécessairement d'ordre 1 (sauf aux très basses concentrations), 2 et 3 respectivement. Mais l'inverse n'est pas nécessairement vrai ; de nombreuses réactions complexes sont d'ordre petit et entier.

Nous avons vu par exemple (cf. première partie § 8 et 9) que malgré son caractère complexe la décomposition thermique de  $\text{N}_2\text{O}_5$  est d'ordre 1.

De même, bien qu'elle résulte d'un mécanisme en chaînes entraînées par des radicaux libres, la pyrolyse de l'éthane est d'ordre 1 (cet ordre résulte de la simplification de l'équation générale donnée ci-dessus : cf. § 3) ; c'est un fait assez fréquent pour des réactions en chaînes.

Ainsi, l'ordre de réaction est une donnée indispensable pour déterminer le mécanisme d'une réaction, mais cette donnée ne suffit pas, à elle seule, pour conclure quant à ce mécanisme.

#### 6. MESURE DE L'ORDRE D'UNE RÉACTION

Soit la loi de vitesse :  $V = kc_1^n c_2^m \dots$ . Il est toujours possible de déterminer successivement les ordres partiels  $n, m \dots$  en expérimentant avec de gros excès des concentrations  $c_1, c_2 \dots$ , à l'exception de celle dont on recherche l'influence sur la vitesse [méthode par récurrence dite d'OSWALD]. Il est donc toujours possible de ramener le cas général au cas de la réaction d'un corps pur :  $V = kc^n$ .

La vitesse étant exprimée par une variation de concentration dans un intervalle de temps donné, on observera que les dimensions de la constante de vitesse  $k$  sont :

$$(\text{durée})^{-1} (\text{concentration})^{1-n}.$$

Pour une réaction d'ordre 1,  $k$  exprime l'inverse d'une durée.

L'ordre  $n$  peut être déterminé par deux méthodes : la méthode par intégration et la méthode différentielle. Bien que VAN T'HOFF déclare explicitement sa préférence pour la seconde, c'est la première qui, malheureusement, a été le plus souvent utilisée.

#### 7. MÉTHODE PAR INTÉGRATION

La variation de la concentration  $c$  en fonction du temps (courbe  $c = f(t)$ ) étant donnée par expérience, on recherche par tâtonnement, quelle valeur de  $n$  il convient d'adopter pour que l'équation intégrée de l'expression  $-dc/dt = k \cdot c^n$  donne pour la constante de vitesse  $k$ , une valeur effectivement constante (du moins dans les limites des inévitables erreurs d'expérience).

Le tableau 1 donne les équations utiles pour cette détermination :

Tableau 1

Cas général ( $n \neq 1$ )	Cas particulier ( $n = 1$ )
(1) $V = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$	(1 bis) $V = -dc/dt = k \cdot c$
(2) $kt = \frac{1}{(n-1)} \left[ \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right]$	(2 bis) $kt = \ln \frac{c_0}{c}$
(3) $k \cdot t_x = \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}} \left[ \left( \frac{100}{x} \right)^{n-1} - 1 \right]$	(3 bis) $k \cdot t_x = \ln \frac{100}{x}$
(4) $t_x = \frac{c_0}{V_0} \frac{1}{(n-1)} \left[ \left( \frac{100}{x} \right)^{n-1} - 1 \right]$	(4 bis) $t_x = \frac{c_0}{V_0} \ln \frac{100}{x}$

les formules (4) et (4 bis) sont écrites en considérant que l'équation fondamentale  $V = kc^n$  donne, pour l'instant initial ( $t = 0$ ),  $V_0 = kc_0^n$  où  $V_0$  et  $c_0$  sont respectivement la vitesse initiale et la concentration initiale.

$c_0$  = concentration initiale

$c$  = concentration actuelle

$c = x/100 c_0$  où  $x$  est le pourcentage de la concentration initiale qui a déjà réagi à l'instant  $t_x$ .

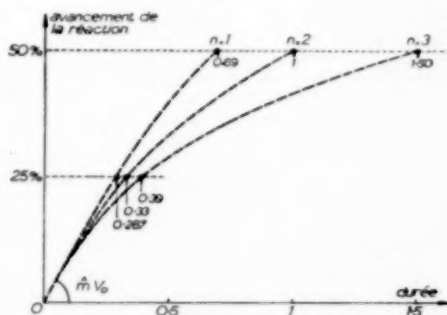
La méthode est valable pour n'importe quelle valeur de  $n$ . En fait, elle n'est commode que pour des valeurs entières  $n = 1, 2, 3, \dots$ .

Une méthode rapide, souvent utilisée, pour apprécier la valeur d'un ordre de réaction consiste à considérer les rapports de durées de réaction tels qu'on peut les calculer grâce aux équations 3 et 3 bis du tableau 1 et qui sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2

	$\frac{t_{75}}{t_{50}}$	$\frac{t_{47}}{t_{50}}$	$\frac{t_{30}}{t_{50}}$	$\frac{t_{25}}{t_{50}}$	$\frac{t_{75}}{t_{25}}$	$\frac{t_{47}}{t_{25}}$
$n = 1$	2,00	1,585	1,71	2,41	4,82	2,71
$n = 2$	3,00	2,00	2,00	3,00	9,00	4,00
$n = 3$	5,00	2,67	2,4	3,85	19,25	6,40

Compte tenu de ces valeurs, le graphique 1 exprime l'avancement, en fonction du temps, de la réaction d'un corps pur suivant que cette réaction serait d'ordre 1, 2 ou 3 ; pour faciliter la comparaison, on admet que la concentration initiale  $c_0$  ainsi que la vitesse initiale  $V_0$  sont les mêmes dans les trois



GRAPHIQUE 1.

cas. Ce graphique met clairement en évidence que l'influence de l'ordre est très sensible, d'où la nécessité de déterminer celui-ci aussi exactement que possible.

## 8. CRITIQUE DE LA MÉTHODE PAR INTÉGRATION

Aussi longtemps qu'on a confondu ordre et molécularité et qu'on a pensé en conséquence que l'ordre était nécessairement entier, la méthode par intégration était la seule qu'on employait. Pour des ordres entiers, elle est toujours commode pour estimer en peu de temps la valeur approximative d'un ordre. Cependant, pour une détermination précise, cette méthode est *peu sûre*.

En effet, compte tenu des erreurs d'expérience,



la constance de la grandeur  $k$  n'est jamais rigoureusement observée. Ainsi, de nombreux auteurs concluent à des valeurs entières de l'ordre en attribuant aux erreurs d'expérience les fluctuations observées de la valeur de  $k$ , alors que celles-ci sont dues en réalité au fait que l'ordre n'est pas entier.

L'exemple suivant se rapporte à une réaction qui, d'après cette méthode paraît être d'ordre 2, alors qu'une détermination précise (par la méthode différentielle) donne en réalité l'ordre 1,8 :

*Décomposition thermique de*  
**CH<sub>3</sub>CHO [LETORT, 1937] :**

température	477 ± 1°C ; pression initiale 212,5 mm Hg				
taux de décomposition	5%	10%	15%	20%	25%
valeur (en unités relatives) de $k$ calculée pour $n = 2$	1,253	1,234	1,251	1,256	1,277
écart à la moyenne $k_{\text{moy}} = 1,254$	€	-1,6%	€	€	+1,8%

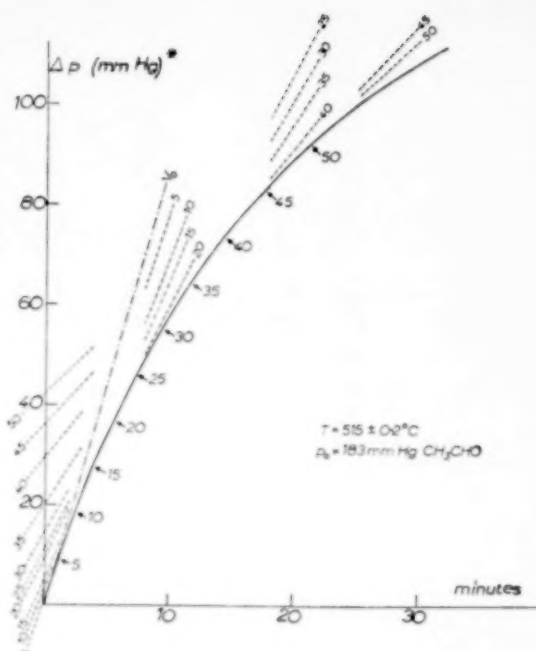
**9. MÉTHODE DIFFÉRENTIELLE ; SES AVANTAGES**

Basée sans aucun intermédiaire sur l'équation fondamentale  $V = kc^n$ , cette méthode est immédiatement adaptée à déterminer n'importe quelle valeur de l'ordre, entière ou fractionnaire.

Les vitesses  $V$  sont mesurées graphiquement en traçant les tangentes à la courbe expérimentale  $c = f(t)$ . L'emploi d'un papier millimétré adapté à la précision des mesures permet de faire ces déterminations graphiques avec une bonne précision. Il est commode par exemple de relever la valeur de la vitesse de 5% en 5% de l'avancement de la réaction, depuis l'instant initial jusqu'au plus haut pourcentage de réaction atteint expérimentalement (graphique 2).

Les valeurs des vitesses étant relevées, on trace la droite :  $\log V = n \log c + \text{constante}$ . La pente de la droite fournit la valeur  $n$ .

Les relevés graphiques des vitesses étant faits soigneusement, l'expérience montre que la valeur de  $n$  peut être mesurée à ±0,05 près : Exemple (graphique 3) : décomposition thermique de l'acétaldéhyde [LETORT, 1937] : 515 ± 0,2°C ; pression initiale, 183 mm Hg ; quatre déterminations indépendantes sur la même courbe expérimentale donnent :  $n = 1,90, 1,86, 1,92, 1,95$  ; moyenne  $n = 1,91$  soit  $1,90 \pm 0,05$ . Valeur de la vitesse



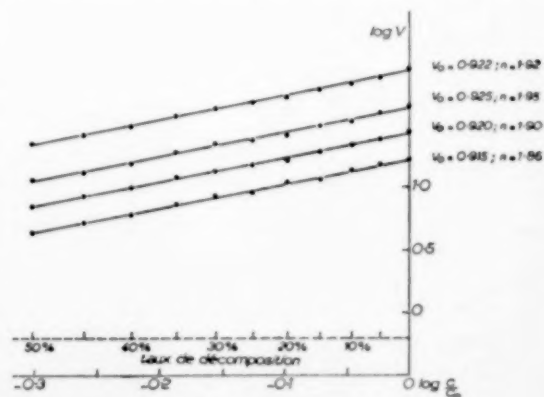
GRAPHIQUE 2.

\* L'augmentation de la pression totale, à volume constant, exprime l'avancement de la réaction (équation stoechiométrique :  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CO} + \text{CH}_4$ ).

initiale (en unités relatives)  $V_0 = 0,920 ; 0,915 ; 0,922 ; 0,925$  ; moyenne :  $V_0 = 0,920 \pm 0,005$ .

Ce tracé point par point de la courbe  $\log V = f(\log c)$  a de nombreux avantages :

1°/ Toute anomalie éventuelle dans le cours de la réaction se remarque immédiatement ; en



GRAPHIQUE 3.

particulier si la courbe désignée n'est pas une droite, c'est que la réaction n'admet pas d'ordre.

2°/ L'extrapolation de la droite pour une durée nulle de réaction est facile et sûre. Elle fournit la *vitesse initiale*  $V_0$  qui longtemps n'a pas attiré l'attention, ayant la réputation de ne pas pouvoir être atteinte expérimentalement avec exactitude. Or, la vitesse initiale est une donnée de toute première importance compte tenu du fait qu'elle est la seule qui corresponde à un milieu exactement connu ; dès que le système initial a commencé de réagir, le milieu devient un mélange dont on ne connaît jamais avec certitude la composition instantanée.

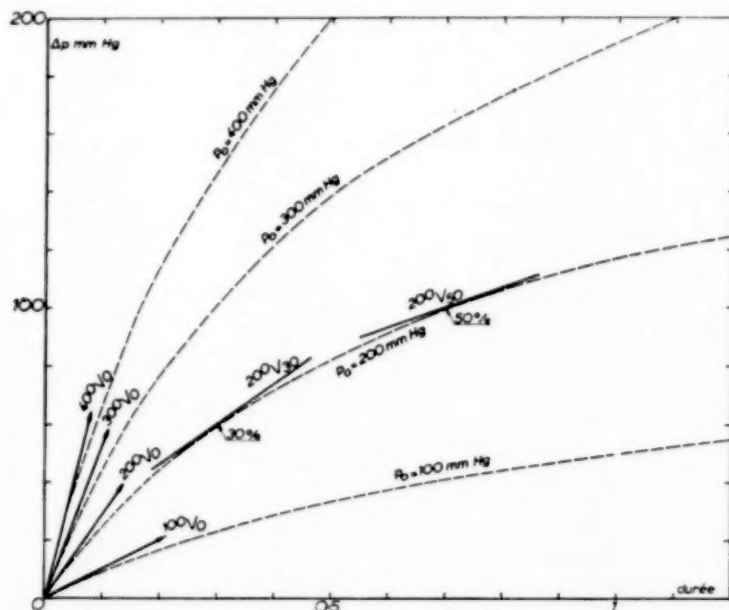
3°/  $V_0$  et  $n$  étant ainsi déterminés,  $c_0$  étant évidemment connu, la courbe expérimentale

température (même valeur de  $k$ ) mais à des concentrations initiales différentes. En considérant les vitesses initiales  $V_0$  de ces différentes expériences, si la réaction obéit à un ordre, on a  $V_0 = kc_0^n$ , soit  $\log V_0 = n \log c_0 + \text{constante}$ . Il est évidemment possible de tracer la droite  $\log V_0 = f(\log c_0)$  et de déterminer ainsi l'ordre de réaction  $n_0$ .

Généralement la valeur  $n_0$  ainsi déterminée coïncide avec celle de  $n$  ; mais ce n'est pas toujours nécessairement le cas.

Le premier exemple qui ait été trouvé d'un désaccord entre les valeurs  $n$  et  $n_0$  est celui de la pyrolyse de l'acétaldéhyde [LETORT, 1934].

Le graphique 4 donne schématiquement et à titre d'exemple une famille de courbes expérimentales de cette pyrolyse effectuée à température



GRAPHIQUE 4.

$c = f(t)$  se résume toute entière par ces trois valeurs (eq. 4 et 4 bis du tableau 1).

#### 10. EXISTENCE DE DEUX VALEURS DE L'ORDRE POUR UNE MÊME RÉACTION

Plutôt que de considérer une seule courbe expérimentale et de déterminer l'ordre  $n$  comme on vient de le voir, on peut également considérer une série d'expériences effectuées à la même

fixée mais pour diverses concentrations initiales  $C_0$ , ou, ce qui revient au même puisque la température est constante, pour diverses pressions initiales  $p_0 = 100, 200, 300, 400$  mm Hg. La pyrolyse étant effectuée à volume constant, l'augmentation  $\Delta p$  de la pression totale permet de mesurer aisément l'avancement de la réaction [équation stoechiométrique :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 volume) =  $\text{CO}$  (1 vol.) +  $\text{CH}_4$  (1 vol.)].

Sur l'une des courbes ( $p_0 = 200$  mm Hg), sont tracées à titre d'exemple les tangentes qui donnent les valeurs de la vitesse de réaction  $V$  pour 30% et 50% d'avancement de la réaction. Comme on l'a vu précédemment, la suite des valeurs  $V$  en fonction de la durée de réaction permet de déterminer l'ordre  $n$  et, par extrapolation pour  $t = 0$ , la valeur de la vitesse initiale  $V_0$  qui est représentée par la tangente à l'origine sur le graphique. Dans le cas cité, cette méthode donne  $n = 2$  (en fait, la valeur de  $n$  varie sans régularité suivant les expériences entre 1,8 et 2,2 sans qu'on sache encore clairement les raisons physiques de ces fluctuations).

En procédant à la même détermination pour les différentes courbes, on détermine les différentes valeurs de la vitesse initiale  $^{100}V_0$ ,  $^{200}V_0$ ,  $^{300}V_0$  et  $^{400}V_0$  représentées sur le graphique. La courbe  $\log V_0 = f(\log c_0)$  est une droite dont la pente donne l'ordre  $n_0 = 3/2$  qui est très exactement vérifié.

Au total, la vitesse de la réaction peut être exprimée par l'équation générale\* :

$$V = -\frac{dc}{dt} = \frac{k}{\sqrt{c_0}} \cdot c^2$$

qui exprime l'ordre  $n = 2$  lorsqu'on considère une courbe déterminée (puisque  $c_0$  est évidemment une valeur fixée pour tout le cours de l'expérience) et l'ordre  $3/2$  lorsqu'on considère les vitesses initiales de toute la famille de courbes expérimentales obtenues à la même température.

# 11. RETOUR SUR LA DÉFINITION MODERNE DE L'ORDRE D'UNE RÉACTION: ORDRE $n$ EN FONCTION DU TEMPS; ORDRE $n_0$ EN FONCTION DES DONNÉES INITIALES [LETORT, 1934-1937]

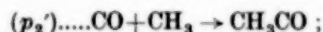
La pyrolyse du diacétyl  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{COCH}_3$  donne lieu à un phénomène analogue [WALTERS, 1940,  $n = 1,5$   $n_0 = 1$ ] ainsi que la décomposition de

l'acide hypoiodeux IOH en solution aqueuse neutre [JOSIEN, 1947 :  $n = 2$ ,  $n_0 = 3$ ].

Etant donné la définition actuellement acceptée de l'ordre d'une réaction [TOLMAN, 1927 et KASSEL, 1932 : cf. § 2], il est donc logiquement indispensable de compléter cette définition en distinguant, lorsque l'expérience le demande, deux ordres pour la même réaction, à savoir :

- (a) L'ordre en fonction du temps (durée de réaction), que nous désignons par  $n$
- (b) L'ordre en fonction des données initiales  $c_0$  et  $V_0$  que nous désignons par  $n_0$ .

Pour la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , la différence entre l'ordre  $n_0 = 3/2$  et l'ordre  $n$  voisin de 2, exprime le fait que la réaction se ralentit plus rapidement que le voudrait un ordre unique  $3/2$ . L'expérience [pyrolyse de mélanges de CO et de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; LETORT, 1936; ELSKENS et HERBO, 1952] a montré directement que ce ralentissement est dû à l'effet *auto-inhibiteur* de l'oxyde de carbone qui constitue l'un des produits de réaction. Il est vraisemblable que cette auto-inhibition est la conséquence de la réaction :



ce processus qui est l'inverse de l'un des processus de propagation de chaînes (cf. première partie, § 7a) entraverait partiellement cette propagation.

Cet exemple met clairement en évidence l'intérêt qu'il y a de déterminer conjointement les deux ordres  $n_0$  et  $n$  d'une réaction afin de s'informer d'éventuels effets des produits de réaction sur la cinétique de cette réaction. Ceci ne peut être fait que grâce à la connaissance des vitesses initiales  $V_0$  dont la mesure *directe* est sans doute aléatoire mais qui peuvent être déterminées de façon exacte et sûre par extrapolation comme nous l'avons vu dans le § 9. Il est donc fort important de connaître les vitesses initiales.

\* L'ordre  $n$ , en fonction du temps étant expérimentalement mal définie (1, 8 à 2, 2). Cette relation n'est qu'approximative; elle n'est rigoureuse que pour l'instant initial ( $V_0$ ).



## TROISIÈME PARTIE

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE RÉACTION.  
ÉNERGIE D'ACTIVATION

## 1. INTRODUCTION

Si l'influence des concentrations sur la vitesse réactionnelle dépend de chaque réaction considérée, l'influence de la température est au contraire régie par une *relation unique*, l'équation empirique d'ARRHENIUS que l'expérience confirme dans la quasi-totalité des cas. Il n'y a d'exceptions que près des limites d'explosion (où la vitesse croît plus vite avec la température que le voudrait cette relation) et, en principe du moins, pour les températures très élevées (cf. *infra*).

D'autre part, alors que la loi de vitesse d'une réaction exprime un mécanisme particulier à cette réaction, l'équation d'ARRHENIUS conduit à la notion très générale d'activation, la plus importante de toute la cinétique chimique.

## 2. EQUATION EMPIRIQUE D'ARRHENIUS

D'après ARRHENIUS [1889], la constante de vitesse  $k$  d'une réaction chimique varie avec la température absolue  $T$  suivant la relation :

$$k = B \cdot e^{-E_A/RT} \text{ soit } \ln k = \ln B - \frac{E_A}{RT}$$

Le facteur  $B$  est appelé " constante d'action " ou mieux encore " facteur de fréquence ".

Le facteur  $E_A$  est appelé *énergie d'activation* d'ARRHENIUS ; c'est toujours une grandeur positive, ce qui traduit la vieille règle empirique du chimiste que la vitesse de réaction est d'autant plus grande que la température est plus élevée. On ne connaît actuellement qu'une exception à cette règle, celle de l'oxydation du bioxyde d'azote (réaction trimoléculaire :  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ) qui va d'autant plus vite que la température est plus basse ;  $V = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  avec  $k$  (en unités relatives) = 35 à 0°C ; 17,6 à 100°C ; 12,6 à 200°C ; 11,3 à 300°C.

Pour déterminer  $E_A$ , on trace point par point la droite :

$$\log k = \text{constante} - \frac{E_A}{2,3026 RT}$$

en portant  $\log k$  en fonction de l'inverse de la température absolue, et on mesure la pente de cette droite. En principe, deux points suffisent pour cette détermination.

Il est clair que  $E_A$  est exprimée dans la même unité que celle qu'on adopte pour exprimer le produit  $RT$  qui a les dimensions d'une énergie. En prenant, comme le font les physico-chimistes, pour la constante universelle des gaz  $R = 1,986 \text{ cal. g par degré et par mole}$ ,  $E_A$  est exprimée en cal. g par mole.

## 3. L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE RÉACTION EST EXTRÊMEMENT SENSIBLE

Il est commode d'exprimer de façon concrète l'influence de la température sur la vitesse de réaction par le coefficient thermique  $Q_{10}$  défini comme le rapport des valeurs de la constante de vitesse pour 10° de différence.

$$Q_{10} = \frac{k_T}{k_{(T-10)}}$$

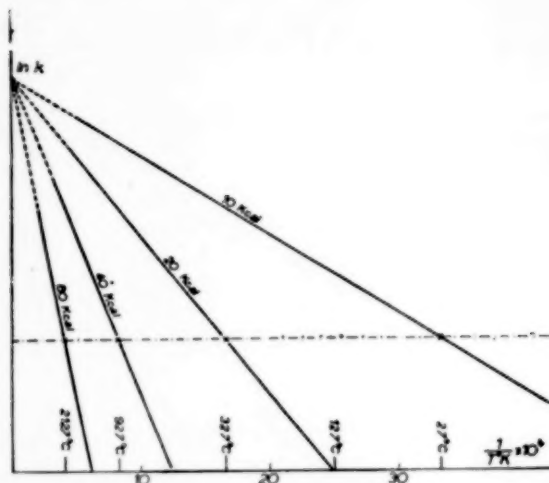
Aux environs de 400°C, pour des valeurs usuelles des énergies d'activation (de 40 à 80 kcal), le coefficient thermique est de l'ordre de grandeur de 2.

Une façon expressive de faire apparaître l'ampleur de l'influence de la température sur la vitesse réactionnelle consiste à considérer, par la pensée, une même réaction pour des énergies d'activation de plus en plus élevées. Cette réaction imaginaire atteindrait à une vitesse fixée *a priori*, pour une température  $T_1$  ou  $T_2$  suivant que l'énergie d'activation serait  $E_1$  ou  $E_2$  respectivement ; ces températures sont immédiatement données par l'égalité :

$$\ln B - \frac{E_1}{RT_1} = \ln B - \frac{E_2}{RT_2} ; \text{ soit } \frac{E_1}{T_1} = \frac{E_2}{T_2}$$

On calcule par exemple que la réaction aurait la valeur fixée de la vitesse, respectivement pour les

températures 27°C, 327°C, 927°C ou 2127°C suivant que l'énergie d'activation serait 10, 20, 40 ou 80 kcal (graphique 5).



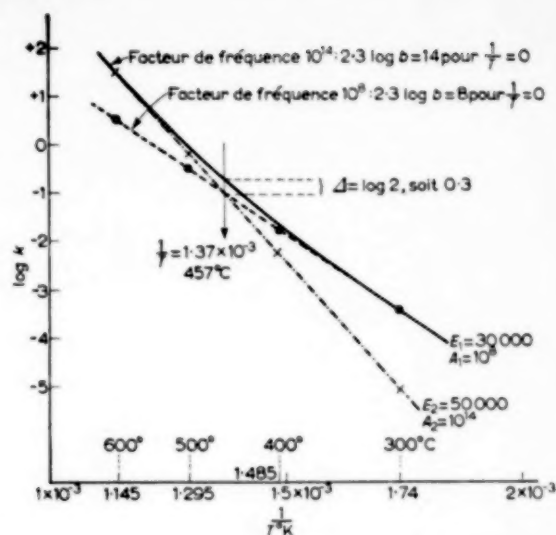
GRAPHIQUE 5

#### 4. MÉDIOCRE PRÉCISION DE LA MESURE DES ENERGIES D'ACTIVATION

L'influence de la température sur la vitesse réactionnelle étant extrêmement sensible, les températures extrêmes entre lesquelles on peut expérimenter sont nécessairement rapprochées. Par exemple, pour la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (avec  $E_A = 47$  kcal), l'expérience montre que, toutes conditions égales d'ailleurs, la vitesse à 850°K est 38 fois plus grande qu'à 750°K ; elle serait environ 1000 fois plus grande à 900°K. Aussi est-il rare qu'on puisse expérimenter au delà d'un écart de température de 100 à 200°. Il s'ensuit que généralement la droite  $\ln k = f(1/T)$  ne peut être tracée que sur une faible partie de sa longueur d'où, compte tenu des erreurs d'expérience, une certaine imprécision sur la valeur de sa pente et, en conséquence, sur l'énergie d'activation. Ordinairement, la valeur de l'énergie d'activation est mesurée avec une précision de l'ordre de  $\pm 1$  kcal.

#### 5. CASSURE DE LA DROITE $\ln k = f(1/T)$

Il arrive que le tracé de la droite  $\ln k = f(1/T)$  fasse apparaître une cassure dans le sens qui est indiqué sur le graphique 6. Exemples :



GRAPHIQUE 6

- polymérisation du butadiène
- pyrolyse de  $\text{NO}$  entre 600 et 1000°C
- pyrolyse de  $\text{NO}_2\text{H}$  vapeur entre 100 et 465°C

C'est l'indice de réactions parallèles et concurrentes. Le graphique 6 donne un exemple *a priori* de ce cas. Etant donné les valeurs des facteurs de fréquence et des énergies d'activation choisies dans cet exemple, il est clair que l'une des réactions l'emporte considérablement sur l'autre soit à basse, soit à haute température. La vitesse globale, somme des vitesses partielles, se confond pratiquement avec la vitesse de la réaction la plus rapide, sauf aux environs du point d'intersection des deux droites. (En admettant que l'ordre soit le même dans les deux réactions du corps considéré, à la température qui correspond à cette intersection, on a  $k = k_1 + k_2 = 2k_1$ , soit  $\log k = 0,301 + \log k_1$ ).

Une telle cassure dans la courbe  $\ln k = f(1/T)$  est souvent l'indice qu'une réaction hétérogène se manifeste à basse température. Par exemple ; pyrolyse de  $\text{NO}_2\text{H}$  vapeur :

- au dessus de 400°C,  
réaction homogène d'ordre 1,  $E_A = 40$  kcal
- au dessous de 300°C,  
réaction hétérogène d'ordre 1,  $E_A = 5$  kcal

## 6. VALEUR DE LA LOI D'ARRHENIUS POUR LES TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES

Le graphique V donné précédemment suppose que la loi d'ARRHENIUS est vérifiée dans toute l'échelle des températures (de sorte que pour une température infinie on aurait  $\ln k = \ln B$ ). En fait, pour les températures très élevées, cette extrapolation n'est plus permise.

En effet, toutes les théories du mécanisme des réactions thermiques admettent fondamentalement que la réaction est due aux collisions entre molécules et que le facteur exponentiel de l'équation d'ARRHENIUS exprime le rapport du nombre de chocs assez violents pour être "efficaces" au nombre total de collisions. Dans les conditions usuelles, ce rapport est extrêmement petit ( $10^{-22}$  par exemple pour  $E_A = 50\,000$  cal. g et vers  $500^\circ\text{K}$ ) mais il augmente avec la température. A la limite, on doit considérer en principe que tous les chocs étant devenus efficaces, la vitesse devrait rester pratiquement la même pour toute nouvelle augmentation de température (le nombre de chocs est fonction de  $\sqrt{T}$ ; aussi, toutes choses égales d'ailleurs, pour les hautes températures, l'augmentation du nombre de chocs avec  $T$  est très peu sensible).

Ces considérations restent cependant théoriques car, étant donné l'impossibilité pratique de mesurer l'énergie d'activation au delà d'un intervalle de température de quelques centaines de degrés au plus, cette variation de l'énergie d'activation ne peut être mise en évidence.

## 7. CAS DES RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES SIMPLES

L'interprétation donnée dans le paragraphe précédent permet de comprendre que pour une réaction photochimique constituée d'un *seul acte cinétique*, l'énergie d'activation est nulle. En effet, la cause de la réaction n'est plus ici l'agitation thermique mais la lumière. Toute molécule qui absorbe un photon réagit; la vitesse de réaction est donc égale à l'intensité lumineuse absorbée et, si l'irradiation est maintenue constante, la réaction conserve la même vitesse pour toutes températures.

Cependant, comme nous le verrons, il est rare

qu'une réaction photochimique soit simple. Ordinairement, l'acte photochimique primaire fait apparaître des radicaux libres qui déclenchent une réaction complexe.

## 8. RELATION ENTRE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION ET LA CHALEUR DE RÉACTION

Considérons l'exemple donné précédemment de la formation et de la décomposition du phosgène ( $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ ; cf. deuxième partie, § 4). Ces réactions obéissent aux lois de vitesse suivantes:

$$V_1 = k_1[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}, \text{ où } \ln k_1 = \ln B_1 - E_1/RT; \\ \text{soit } d \ln k_1/dT = E_1/RT^2$$

$$V_2 = k_2[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}, \text{ où } \ln k_2 = \ln B_2 - E_2/RT; \\ \text{soit } d \ln k_2/dT = E_2/RT^2$$

L'état d'équilibre thermodynamique étant caractérisé par l'égalité  $V_1 = V_2$ , on a:

$$k_1/k_2 = [\text{COCl}_2]/[\text{CO}][\text{Cl}_2] = K_e,$$

où  $K_e$  est la constante d'équilibre.

On peut donc écrire:

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$$

Or, la thermodynamique permet d'écrire d'autre part (équation isochore de VAN T'HOFF):

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{U_2 - U_1}{RT^2}$$

où  $U_2$  est l'énergie interne du système final et  $U_1$  celle du système initial.

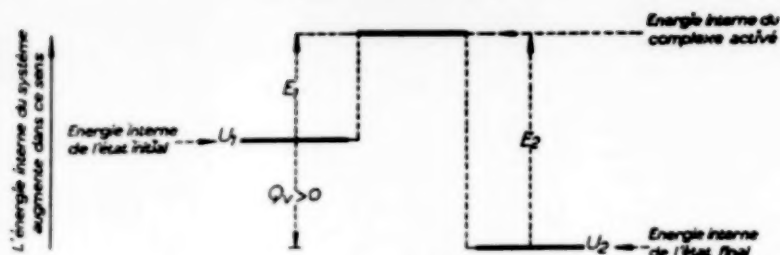
$$\text{On a donc: } E_1 - E_2 = U_2 - U_1 = \Delta U$$

$$\text{soit encore: } E_2 - E_1 = Q_v$$

où  $Q_v$  est la chaleur de réaction à volume constant (avec la convention que cette quantité de chaleur est affectée du signe positif pour une réaction exothermique).

Il ressort de cette relation que si l'énergie d'une réaction est connue par expérience, il est facile de calculer l'énergie d'activation de la réaction inverse puisqu'il est toujours possible de mesurer ou de calculer la chaleur de réaction  $Q_v$ .

Cette relation simple est illustrée par le graphique 7 qui met bien en évidence que, même lorsque



GRAPHIQUE 7.

la réaction détermine une libération d'énergie à l'extérieur du système ( $U_1 > U_2$ ; réaction exothermique), le système chimique initial a besoin de s'enrichir en énergie au préalable pour se transformer; il doit franchir une "barrière d'activation". C'est la signification fondamentale du phénomène d'activation qu'exprime la relation empirique d'ARRHENIUS. Par exemple, la recombinaison de deux atomes d'hydrogène ( $H + H + M \rightarrow H_2 + M$ ) exige une énergie d'activation de l'ordre de 5 kcal malgré que cette réaction soit très fortement exothermique (103 kcal).

D'autre part, ce graphique met aussi clairement en évidence que dans un processus élémentaire qui détermine la rupture d'une liaison chimique ( $CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO$  par exemple), l'énergie d'activation de ce processus est nécessairement supérieure (ou, au moins égale) à l'énergie de la liaison rompue.

#### 9. SIGNIFICATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION D'ARRHENIUS D'UNE RELATION COMPLEXE

L'énergie d'activation que nous appelons d'ARRHENIUS, déterminable directement par expérience, se rapporte toujours à la réaction globale.

Or, si la réaction globale met en œuvre plusieurs processus élémentaires, on est autorisé à penser que chacun de ces processus obéit, pour sa part, à l'équation d'ARRHENIUS et qu'il possède une énergie d'activation particulière d'une valeur déterminée.

Soit par exemple la pyrolyse de l'acétaldéhyde dont le mécanisme a été donné précédemment (cf. première partie, § 7a et 9). Ce mécanisme permet de calculer l'expression explicite suivante de la constante de vitesse  $k$  de la réaction globale :

$$k = k_p \left( \frac{k_i}{k_r} \right)^{1/2};$$

d'où il est facile de calculer l'expression explicite suivante de l'énergie d'activation  $E_A$  de la réaction globale :

$$E_A = E_p + \frac{1}{2}(E_i - E_r);$$

dans ces expressions, les indices  $i$ ,  $p$  et  $r$  désignent respectivement le processus d'initiation (processus  $i$  du schéma), un processus de propagation de chaînes (processus  $p$ ) et le processus de rupture de chaînes (processus  $r$ ). Toute réaction en chaînes donnerait une relation analogue. Cette relation montre que dans ce cas l'énergie d'activation d'ARRHENIUS est constituée de la somme algébrique de certaines des énergies d'activation attachées aux processus élémentaires qui constituent la réaction globale.

Sans qu'il soit nécessaire de rentrer dans le détail de la discussion, on conçoit que l'énergie d'activation  $E_i$  qui se rapporte à un processus qui détermine la rupture d'une liaison chimique ( $CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO$ ) est beaucoup plus grande que l'énergie d'activation de processus qui mettent en œuvre des formes chimiques éminemment réactives comme les radicaux libres. (L'énergie d'activation d'une réaction de recombinaison de radicaux libres ( $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$ ) est au contraire très faible). A considérer l'expression explicite de  $E_A$ , où  $E_i$  intervient avec le coefficient  $\frac{1}{2}$ , on conçoit donc que l'énergie d'activation de la réaction globale puisse être très sensiblement inférieure à celle de l'acte élémentaire énergétiquement le plus coûteux à savoir l'acte d'initiation.

Disons enfin que l'étude expérimentale d'une même réaction en chaînes initiée de différentes



manières peut permettre de déterminer l'énergie d'activation de processus élémentaires. Montrons-le sur un exemple. Nous avons vu (cf. § 7) que l'énergie d'activation d'un acte photochimique est nulle. L'énergie d'activation d'ARRHENIUS de la décomposition de l'acétaldéhyde initiée photochimiquement ( $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ ) est donc égale à :  $E_\phi = E_p - \frac{1}{2}E_r$ . Cette relation jointe à la relation précédente offre le moyen de calculer  $E_i$ . (En prenant les valeurs expérimentales moyennes  $E_A = 48$  kcal et  $E_\phi = 10$  kcal on calcule  $E_i = 78$  kcal ; en fait la précision médiocre avec laquelle on détermine les énergies d'activation d'ARRHENIUS (cf. § 4) entraîne une marge d'erreur notable sur les valeurs trouvées). De même, l'énergie d'activation de cette même décomposition initiée par un inducteur donnerait  $E_{A'} = E_p + \frac{1}{2}(E_i' - E_r)$  ; d'où la possibilité de calculer l'énergie d'activation ( $E_i'$ ) du processus de décomposition de cet inducteur (par exemple l'inducteur étant le peroxyde de dibutyle tertiaire  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ , l'expérience donne  $E_{A'} = 26$  kcal, d'où  $E_i' = 34$  kcal). On trouvera dans l'ouvrage monumental de E. W. R. STEACIE [*Atomic and Free Radicals Reactions*, 1954] de nombreuses données sur ces sujets.

#### 10. VARIATION DE LA LONGUEUR MOYENNE DE CHAÎNES AVEC LA TEMPÉRATURE : RÉACTION THERMIQUE ET RÉACTION PHOTOCHEMIQUE

Dans une réaction en chaînes, la longueur moyenne de chaînes  $N$  est par définition égale au nombre de molécules initiales qui disparaissent dans la propagation, rapporté à un seul acte d'initiation. Lorsque les chaînes sont longues, le nombre de molécules qui disparaissent dans la propagation se confond pratiquement avec le nombre total de molécules qui réagissent c'est-à-dire avec la vitesse de réaction. En définitive, la longueur moyenne de chaînes est donc égale au rapport de la vitesse

de réaction  $V$  à la vitesse  $v_i$  du processus d'initiation. Par exemple, pour la pyrolyse de l'acétaldéhyde, on a :

$$N = k_p \left( \frac{k_i}{k_r} \right)^{1/2} \frac{1}{k_i[\text{CH}_3\text{CHO}]} \\ = \frac{k_p}{(k_i k_r)^{1/2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

En rassemblant les termes exponentiels des constantes de vitesse  $k_p$ ,  $k_i$ ,  $k_r$ , il est aisé de montrer que la longueur moyenne des chaînes  $N$  est proportionnelle à :

$$\frac{\frac{1}{2}(E_i + E_r) - E_p}{RT}$$

Etant donné que  $E_i \gg E_p$ , on voit donc que, toutes choses égales d'ailleurs, pour une réaction thermique, la longueur moyenne de chaînes diminue comme la température augmente. Par exemple, dans la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $N$  est de l'ordre de 2,000 vers 500°C et de l'ordre de 100 vers 900°C.

Dans une réaction en chaînes initiée photochimiquement, la situation est très différente. Nous avons vu que, dans ce cas,  $E_i = 0$ . D'autre part, l'énergie d'activation d'un processus de propagation, quoique petite, est généralement supérieure à l'énergie d'activation d'un processus de rupture de chaînes. C'est le cas pour la pyrolyse de l'acétaldéhyde par exemple où l'on conçoit que la recombinaison de deux radicaux libres ( $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ ) corresponde à une énergie d'activation très faible (cf. § 9). L'expression précédente de la longueur moyenne de chaînes montre que, dans ce cas, celle-ci augmente en même temps que la température, toutes autres conditions égales d'ailleurs. Ainsi, dans la photolyse de l'acétaldéhyde sous l'influence de la raie 3132 Å, l'intensité lumineuse absorbée étant constante ( $I_a \approx 300$  erg/sec),  $N$  est égale à 90 pour 200°C et à 770 pour 350°C [ROLLEFSON et GRAHAME, 1939].

## QUATRIÈME PARTIE

## ÉLÉMENTS DE PHOTOCIMIE

## 1. INTRODUCTION

COMPTE tenu des valeurs usuelles des facteurs de fréquence, les réactions dont l'énergie d'activation est supérieure, grosso modo, à 40 kcal ne peuvent se faire, thermiquement, qu'à des températures relativement élevées. Indépendamment de la dépense thermique, ceci entraîne des inconvénients car, d'une part, pour les réactions exothermiques (qui constituent l'immense majorité : règle de Berthelot dite principe du travail maximum) le rendement thermodynamique diminue, d'autre part l'apparition de réactions parasites est d'autant plus probable que la température est plus élevée. Dans ce cas, il peut être intéressant d'effectuer la réaction photochimiquement, surtout si celle-ci relève d'un mécanisme en chaînes longues.

## 2. LOIS FONDAMENTALES DE LA PHOTOCIMIE

On sait depuis longtemps que "seule la lumière absorbée par l'un au moins des réactifs peut provoquer la réaction" [loi de GROTHUS, 1817 et DRAPER, 1841]. Cette condition est nécessaire mais elle n'est pas suffisante. L'énergie lumineuse absorbée peut être intégralement utilisée, en définitive, pour augmenter l'énergie cinétique des molécules, c'est-à-dire pour augmenter la température du milieu. Elle peut également être restituée par la molécule sous la même longueur d'onde ou sous une longueur d'onde différente de celle du photon absorbé ; il y a fluorescence. Cependant, cette réémission se faisant dans toutes les directions de l'espace, il y a diminution de l'énergie du faisceau transmis de lumière incidente. Pour être chimiquement active, la lumière absorbée doit répondre à des conditions que nous examinerons (cf. § 4).

Pour une réaction et une longueur d'onde données, "la quantité de matière transformée est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée" [Loi de BUNSEN et ROSCOE, 1862]. C'est sur cette loi que sont basés les "actinomètres" qui permettent de ramener la mesure (relative) d'une

quantité de lumière absorbée au dosage d'une substance qui réagit photochimiquement (actinomètre à l'oxalate d'uranyle par exemple). Cependant la valeur de la constante de proportionnalité peut être considérablement différente suivant les réactions considérées.

Enfin, des considérations essentiellement théoriques ont conduit STARK [1908] et EINSTEIN [1912] à l'énoncé connu sous le nom de *principe de l'équivalence photochimique* suivant lequel "par action directe un photon ne peut décomposer qu'une seule et unique molécule". Dans cet énoncé, la restriction "par action directe" est indispensable ; elle signifie que ce principe ne s'applique qu'à l'*acte photochimique primaire*. A considérer la réaction globale, le nombre de molécules qui réagissent par photon absorbé (*rendement quantique*) varie de  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $10^6$  suivant les réactions ; comme nous allons le voir (cf. § 5) ces écarts considérables à l'unité sont dus à des réactions secondaires des produits issus de l'acte photochimique primaire.

## 3. ENERGIE LUMINEUSE : DÉFINITION DE L'EINSTEIN

L'énergie d'un photon est :  $h\nu$  soit  $h(c/\lambda)$ , où  $h$  est la constante de PLANCK ( $6,62 \cdot 10^{-27}$  erg sec) ;  $\nu$  la fréquence de l'onde de longueur  $\lambda$  exprimée en cm ;  $c$  la vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^{10}$  cm sec<sup>-1</sup>). Il est commode de rapporter cette quantité d'énergie à l'échelle de la mole et de définir l'unité *einstein* par la relation :  $N h\nu$  où  $N$  est le nombre d'AVOGADRO ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ). En considérant que 1 erg équivaut à  $2,389 \cdot 10^{-8}$  cal g, on calcule immédiatement que suivant la longueur d'onde, l'einstein, exprimé en cal g, équivaut à

$$N h\nu = \frac{2,856}{\lambda} = 2,856\nu$$

où  $\nu$  est le nombre d'ondes par cm. D'où les correspondances suivantes :



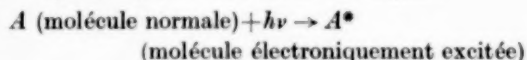
	$\nu$ en $\text{cm}^{-1}$	1 einstein (en kcal)
8000 Å	12 500	35,7
6000 Å	16 666	47,6
4000 Å	25 000	71,5
3000 Å	33 333	95,3
2000 Å	50 000	143,

#### 4. MÉCANISME DE L'ACTE PHOTOCHEMIQUE PRIMAIRE

La lumière peut agir chimiquement sur la matière par l'un ou l'autre des trois mécanismes suivants :

##### (a) Photodissociation [JAMES FRANCK, 1925]

Le photon absorbé par la molécule détermine l'excitation électronique de celle-ci ; c'est-à-dire qu'un des électrons de la molécule passe d'un niveau normal à un niveau supérieur. On représente symboliquement cet événement par :



Si ce supplément d'énergie dont la molécule se trouve enrichie est suffisamment grand, la molécule excitée se dissocie de façon quasi-immédiate en radicaux libres ( $A^* \rightarrow$  radicaux libres) ; l'intervalle de temps qui s'écoule entre l'excitation et la dissociation est au plus égal à la durée d'une demi-vibration de la liaison intéressée, soit  $10^{-13}$  sec environ.

La variation d'énergie qui correspond à l'excitation électronique étant de l'ordre de quelques dizaines de kcal, les longueurs d'onde capables de déterminer l'excitation électronique de la molécule appartiennent au domaine de la lumière visible ou ultra-violet.

L'ensemble des événements qui sont capables de porter la molécule de l'état normal à un état électroniquement excité, c'est-à-dire l'ensemble des transitions entre les multiples niveaux d'énergie de l'état normal et les multiples niveaux d'énergie de l'état électroniquement excité, se traduisent par une multitude de raies d'absorption plus ou moins rapprochées les unes des autres ; ces raies sont distribuées en paquets dits " bandes de vibration " ; ces bandes sont elles-mêmes distribuées en " systèmes ". L'ensemble des raies d'un spectre d'absorption est borné du côté de l'ultra-violet,

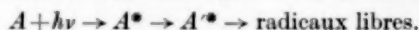
par la " limite de convergence " qui correspond au niveau d'énergie le plus élevé auquel peut atteindre la molécule sans être dissociée ; au delà de cette limite s'étend une plage d'absorption continue ou " fond continu ".

Il s'ensuit que les longueurs d'onde capables de déterminer la photodissociation de la molécule sont nécessairement situées, du côté des plus courtes longueurs d'onde, *au delà de la limite de convergence* c'est-à-dire dans le fond continu.

C'est le cas, par exemple, pour la photosynthèse de HCl dont le mécanisme en chaînes est déclenché par les atomes de chlore issus de la dissociation de la molécule  $\text{Cl}_2$  par les longueurs d'onde inférieures à 4786 Å.<sup>†</sup>

##### (b) Prédissociation [VICTOR HENRI, 1923]

L'état excité  $A^*$  qui résulte directement de l'absorption du photon peut subir une mutation brusque de sa structure électronique, de sorte qu'il peut y avoir passage brusque de l'état  $A^*$  à un nouvel état excité  $A'^*$ . D'autre part, l'énergie de dissociation en radicaux libres de cet état  $A'^*$  est inférieure à celle de l'état  $A^*$ . L'ensemble du processus peut se symboliser par le schéma suivant :



Ainsi, le réarrangement spontané de la structure électronique que subit la molécule excitée entraîne la dissociation de cette molécule, bien que l'énergie qu'elle possède soit alors inférieure à celle que nécessite la dissociation directe ; il y a prédissociation.

Le réarrangement électronique  $A^* \rightarrow A'^*$  se traduit dans le spectre d'absorption par la disparition de la structure fine de certaines bandes d'absorption qui, au lieu d'être constituées d'un grand nombre de raies fines très rapprochées (raies de rotation), se présentent comme des plages continues d'absorption. *Les longueurs d'onde qui correspondent à ces bandes diffuses sont photochimiquement actives.* En allant vers l'ultra-violet,

<sup>†</sup> Cette limite de convergence correspond à une énergie de 59,7 kcal par mole. Mais l'un des atomes de chlore issus de la photodissociation est dans un état électroniquement excité ( $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^*$ ), la différence d'énergie entre cet état et l'état normal étant connue grâce au spectre de l'atome Cl et égale à 2,5 kcal. De sorte que l'énergie de dissociation de la molécule  $\text{Cl}_2$  en deux atomes Cl normaux est égale à 57,2 kcal.

elles sont en deçà de la limite de convergence du système de bandes.

Par exemple, le gaz ammoniac manifeste deux systèmes de bandes d'absorption ; l'un qui s'étend de 2360 et 2207 Å est constitué de cinq bandes à structure fine ; l'autre qui s'étend entre 2167 et 1935 Å est constitué de sept bandes diffuses. Or, les raies de l'étincelle du Cadmium qui se situent entre 2329 et 2195 Å sont sans action photochimique sur l'ammoniac tandis que les raies de l'étincelle du zinc qui se situent entre 2139 et 2025 Å décomposent ce gaz grâce au processus primaire  $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$  [BONHOEFFER et L. FARKAS, 1928].

L'aspect diffus des bandes d'absorption peut se manifester dans le spectre de beaucoup de manières. Il peut apparaître brusquement à partir d'une longueur d'onde déterminée ou s'installer progressivement d'une bande à l'autre. En allant vers l'ultra-violet, les bandes diffuses peuvent être les dernières du spectre ou, au contraire, elles peuvent être suivies de bandes où la structure fine réapparaît.

(c) *Photo-sensibilisation* [CARIO et J. FRANCK, 1922]

Le premier exemple qui ait été trouvé de ce mécanisme est celui de la dissociation photochimique de la molécule  $\text{H}_2$  sous l'effet de la raie 2537 Å qui est la plus intense des raies émises par la lampe à vapeur de mercure. Cette longueur d'onde *n'est pas absorbée* par l'hydrogène ; en effet, l'excitation électronique  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^*$  qui correspond à l'état excité le plus bas de la molécule  $\text{H}_2$  exige une longueur d'onde inférieure à 850 Å. Ainsi, bien qu'un einstein de longueur d'onde 2537 Å (113 kcal) suffise à dissocier une mole  $\text{H}_2$  (103 kcal), l'irradiation par cette longueur d'onde est photochimiquement inefficace sur l'hydrogène. Par contre, il suffit de placer une goutte de mercure dans le récipient qui contient l'hydrogène à température ordinaire, pour obtenir de l'hydrogène atomique.

Schématiquement, le mécanisme est le suivant. Dans la lampe à vapeur de mercure, la raie 2537 Å est due au passage de l'atome Hg d'un état électroniquement excité à l'état normal. Inversement, les atomes de la vapeur de mercure qui est mélangée à l'état de traces à l'hydrogène, absorbent cette raie 2537 Å. Puis, par choc avec une molécule  $\text{H}_2$ ,

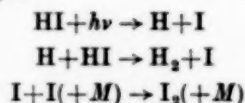
l'atome  $\text{Hg}^*$  rompt la liaison H—H (les 10 kcal excédentaires se dissipant sous forme d'énergie cinétique des particules c'est-à-dire sous forme de chaleur). Au total, l'atome de mercure a servi de transporteur d'énergie :  $\text{Hg}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{Hg} + 2\text{H}$ .

Cette technique de la photo-sensibilisation a été employée pour de nombreuses molécules (comme les hydrocarbures) soit avec le mercure, soit avec d'autres vapeurs métalliques comme celles de Zinc et de Cadmium. Elle est intéressante car elle permet d'utiliser pour l'irradiation un domaine spectral pour lequel le système chimique qu'on désire transformer est transparent, ce qui évite tout effet secondaire et parasite qui pourrait résulter de l'absorption. Comme nous venons de le voir, les longueurs d'onde de ce domaine spectral correspondent d'autre part à une énergie lumineuse très inférieure à celle qui serait nécessaire pour provoquer la photodissociation directe.

## 5. VALEURS DU RENDEMENT QUANTIQUE

Le rendement quantique est nécessairement déterminé sur la réaction *globale*. Nous avons vu (cf. § 2) qu'il est défini comme le rapport du nombre de moles du système initial qui réagissent au nombre d'einsteins absorbés. Pour une réaction donnée, le rendement quantique varie en fonction des paramètres expérimentaux (longueur d'onde de la lumière incidente, concentrations des réactifs, température).

Si la réaction photochimique se limitait au seul acte primaire, le rendement quantique  $\phi$  serait égal à l'unité (principe de l'équivalence photochimique). En fait, même pour les réactions les plus simples, le rendement quantique est le plus souvent différent de 1 : exemple :

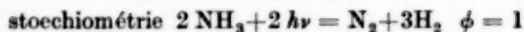
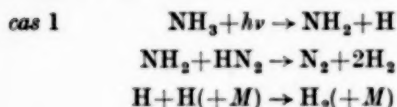


stoechiométrie  $2\text{HI} + h\nu = \text{H}_2 + \text{I}_2$   $\phi = 2^\dagger$

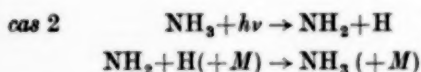
<sup>†</sup> En fait, le rendement quantique diminue sensiblement à mesure que la réaction avance : de sorte qu'en moyenne il est voisin de 1,85 au lieu de 2. Ce fait qui constitue un exemple concret de variation du rendement quantique en fonction des conditions opératoires est dû au processus :  $\text{H} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{I}$  qui se manifeste d'autant plus que la concentration de l'iode moléculaire devient plus grande.

Si les atomes ou radicaux libres amorcent une réaction en chaînes, le rendement quantique peut être considérable ; de  $10^4$  à  $10^6$  par exemple pour la photosynthèse de HCl vers 4000 Å. Sa mesure constitue une détermination directe de la longueur de chaînes.

Il arrive également que le rendement quantique soit inférieur à 1. Ceci est dû à des réactions secondaires qui reconstituent la molécule dont la lumière a provoqué la dissociation. Par exemple, la décomposition photochimique de l'ammoniac correspond pour l'essentiel à un mécanisme intermédiaire entre les deux cas extrêmes suivants :



et



Suivant les conditions expérimentales employées (température, concentration, longueur d'onde), la participation de l'un et l'autre de ces mécanismes varie sensiblement de sorte qu'on mesure effectivement un rendement quantique compris entre 0,32 et 0,14 (on a longtemps cru que cette réaction avait un rendement quantique constant de 0,25 ; pour cette raison, elle était utilisée pour l'actinométrie).

Suivant leur puissance, les lampes à vapeur de mercure de laboratoire émettent, au total, de  $10^{15}$  à  $10^{19}$  quanta par sec. En admettant que toute cette puissance serait absorbée par une réaction de rendement quantique 1, ceci équivaldrait au plus à  $10^{19}/6,10^{23}$  soit 1/60 de millimole décomposée par sec.

## 6. LOI DE VITESSE D'UNE RÉACTION PHOTOCHEMIQUE

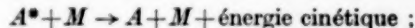
Le paragraphe précédent montre qu'une réaction dite photochimique n'est pas en réalité purement photochimique.† Seul l'acte primaire dépend exclusivement de l'irradiation ; les atomes et

radicaux libres issus de cet acte primaire réagissent ultérieurement dans des processus purement thermiques. Etant donné les définitions données précédemment (cf. première partie, § 6), une réaction photochimique est donc toujours† une réaction complexe par stades ou en chaînes.

La loi de vitesse des réactions photochimiques, considérées globalement, s'établit donc grâce aux méthodes que nous avons examinées précédemment à propos des réactions par stades ou en chaînes. Le seul fait original consiste à écrire la vitesse de l'acte photochimique proprement dit c'est-à-dire du processus initial. Le nombre de molécules qui réagissent suivant ce processus est égal au nombre de photons absorbés ; on peut donc écrire  $v_i = I_{\text{abs}}$ . Il est plus correct d'introduire un coefficient  $\alpha$  inférieur à l'unité qui tient compte du fait que tout photon absorbé par une molécule ne conduit pas nécessairement à la réaction. Plutôt que de se décomposer un certain nombre de molécules électroniquement excitées peuvent se désactiver

— soit par fluorescence :  $A^* \rightarrow A + h\nu$

— soit par choc dit de seconde espèce :



(dans ce premier cas, la lumière étant émise dans toutes les directions de l'espace, l'intensité du faisceau incident est diminuée comme dans le second cas).

Considérons, par exemple, la décomposition de l'aldéhyde acétique. Pour la *photolyse* de ce corps le schéma cinétique donné (cf. première partie § 7a) pour la *pyrolyse* reste valable (du moins pour des températures voisines) à la différence près que l'acte initial  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$  de vitesse  $v_i = k_i(\text{CH}_3\text{CHO})$ , doit être remplacé par l'acte photolytique primaire :  $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$  de vitesse  $I_\phi v_i = \alpha I_{\text{abs}}$ . Cette substitution étant faite, ce schéma permet de calculer pour la réaction photolytique globale, la loi de vitesse (initiale) :

$$V_\phi^0 = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{dt} = k_p \left( \frac{\alpha I}{k_r} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^1$$

† En toute rigueur, il faut faire exception de certaines réactions d'isomérisation dont le mécanisme serait effectivement simple, à savoir :  $A + h\nu \rightarrow B$ .

qu'il est intéressant de comparer à la loi de vitesse (initiale) de pyrolyse, à savoir :

$$V_0 = - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{dt} = k_p \left( \frac{k_i}{k_r} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

(Reçu : le 18 janvier 1957)

Nous avons vu précédemment que l'acte photochimique primaire ne possède pas d'énergie d'activation au sens de la loi d'ARRHENIUS (cf. troisième partie § 7) et ce qui en résulte concernant la variation de la longueur des chaînes avec la température (d° § 10).

## BIBLIOGRAPHIE

(concernant la cinétique des réactions homogènes)

*Nota* — Cette bibliographie qui ne contient que des ouvrages que l'auteur du présent exposé a examinés et utilisés, n'a pas la prétention d'être complète. Il semble cependant qu'elle cite la grande majorité des ouvrages importants actuellement publiés.

### I. Ouvrages Généraux

HINSHELWOOD, C. N.; *Kinetics of Chemical Change*. Clarendon Press, Oxford, 1942 et 1945.

(Cet ouvrage très condensé — 275 p. — par rapport à ceux qui l'ont précédé, succède aux livres du même auteur et de même titre publiés en 1926 et en 1933.)

KASSEL, L.; *Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*. Chemical Catalog, New York, 1932.

(Ancien maintenant, ce livre, d'une lecture difficile est remarquable par la pénétration et le sens critique de l'auteur.)

DANIELS, F.; *Chemical Kinetics*. Cornell Univ. Press, 1938.

(Leçons faites par Prof. F. DANIELS de University of Wisconsin en 1935 à Cornell University en qualité de professeur invité.)

SCHUMACHER, H. J.; *Chemische Gasreaktionen*. Steinkopf, 1938.

PEASE, R. N.; *Equilibrium and Kinetics of Gas reactions*. Princeton Univ. Press, 1942.

(Livre remarquable par sa clarté, sa concision et son esprit critique; malheureusement introuvable à l'heure actuelle.)

LAIDLER, K. J.; *Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York, 1950.

(Ouvrage bien adapté à l'enseignement; Graduate courses Catholic University of America, Washington.)

FROST, A. A. et PEARSON, R. G.; *Kinetics and Mechanism. A Study of Homogeneous Chemical Reactions*. John Wiley, New York, 1953.

(Ouvrage très concis pour l'enseignement; Graduate Courses Northwestern University.)

TROTMAN-DICKENSON, A. F.; *Gas Kinetics*. Butterworths, London, 1955.

(Les processus cinétiques fondamentaux y sont particulièrement étudiés.)

SEMENOFF, N.; *Chemical Kinetics and Chain Reactions*. Clarendon Press, Oxford, 1935.

(Cet ouvrage fondamental donne un exposé d'en-

semble des travaux de l'école russe; il concerne particulièrement les réactions explosives.)

LEWIS, B. et von ELBE, G.; *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. Academic Press, New York, 1951.

(Les auteurs y traitent abondamment du mécanisme des réactions en chaînes.)

DAINTON, F. S.; *Chain Reactions*. Methuen, London, 1956.

(Cet ouvrage très récent expose de manière concise et complète l'ensemble des problèmes concernant les réactions en chaînes, depuis les explosions jusqu'à la formation des hauts polymères.)

### II. Théorie du Complexe Activé

GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J. et EYRING, H.; *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York, 1941.

EYRING, H., WALTER, J. et KIMBALL, G. E.; *Quantum Chemistry*, Chap. XVI. John Wiley, New York, 1944.

### III. Réactions en Solution

SKRABAL, A.; *Homogenkinetik*. Steinkopf, Dresden et Leipzig, 1941.

(Cet ouvrage traite essentiellement de réactions en solution aqueuse diluée. La détermination des ordres de réaction est attentivement examinée.)

MOELWYN-HUGHES, E. A.; *Kinetics of Reactions in Solution*. Clarendon Press, Oxford, 1947.

(Ouvrage fondamental et très clair; à noter un appendice sur la théorie du complexe activé.)

AMIS, E. S.; *Kinetics of Chemical Change in Solution*. Macmillan, New York, 1949.

(D'une lecture assez aride pour un lecteur non spécialiste, la plus grande partie de cet ouvrage concerne les théories de la cinétique spécialement appliquées au cas des solutions.)

BELL, R. P.; *Acid-base Catalysis*. Oxford Univ. Press, 1941.



BELL, R. P.; *Acid and Bases. Their Quantitative Behaviour*. Methuen, London, 1952.

(Exposé d'ensemble et principaux résultats expérimentaux concernant la théorie de BRONSTED et LOWRY.)

#### IV. Photochimie

STYLE, D. W. G.; *Photochemistry*. Methuen, London, 1930.  
(Cet ouvrage déjà un peu ancien, est très concis.)

ROLLEFSON, G. K. et BURTON, M.; *Photochemistry and the Mechanism of Chemical Reactions*. Prentice-Hall, New York, 1941.

(Ouvrage pour l'enseignement.)

\*NOYES, W. A. et LEIGHTON, P. A.; *The Photochemistry of Gases*. Reinhold, New York, 1941.

(Ouvrage fondamental très complet; les méthodes expérimentales y sont spécialement étudiées.)

#### V. Cinétique chimique appliquée

HOUGEN, O. A. et WATSON, K. M.; *Chemical Process Principles*, Vol. III *Kinetics and Catalysis*. John Wiley, New York, 1947, 1948.

(Ce livre serait difficilement utilisable pour qui n'aurait suivi un enseignement d'initiation; à University of Wisconsin où professent HOUGEN et WATSON, le cours théorique de cinétique est fait par F. DANIELS.)

HOUGEN, O. A.; *Reaction Kinetics in Chemical Engineering*. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1951.

JUNGERS, J. C. et collaborateurs; *Cinétique Chimique Appliquée. Revue Institut Français du Pétrole*, 1952-1955.

(Seule publication d'ensemble en langue française. Les facteurs expérimentaux sont étudiés en détail, telle la détermination de l'ordre de réaction. Ce sont surtout les facteurs "de laboratoire" qui sont examinés plutôt que ceux qui relèvent du génie chimique.)

I. Thermodynamique de la transformation chimique, avec F. COUSSEMANT — Vol. VII, 1952, p. 111.

II. Classification des réactions, avec F. COUSSEMANT — Vol. VII, 1952, p. 151.

\*III. Méthodes expérimentales, avec G. LIMIDO — Vol. VII, 1952, p. 198

\*IV à VIII. Détermination des constantes cinétiques, avec A. GIRAUD — Vol. VII, 1952, p. 311; Vol. VIII, 1953, p. 3, p. 152, p. 561; Vol. IX, 1954, p. 179.

IX. Réactions thermiques en phase gazeuse, avec J. C. BALACEANU — Vol. IX, 1954, p. 262.

X. Réactions en phase liquide, avec F. COUSSEMANT — Vol. IX, 1954, p. 619, p. 707.

XI. Catalyse hétérogène, avec J. C. BALACEANU — Vol. X, 1955, p. 30, p. 128.

XII. Catalyse enzymatique, avec M. HELLIN — Vol. X, 1955, p. 595, p. 755.

SMITH, J. M.; *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill, New York, 1956.

(Exposé d'ensemble destiné à l'enseignement.)

#### VI. Méthodes expérimentales (cf. aussi \* *supra*)

FARKAS, A. et MELVILLE, H. W.; *Experimental Methods in Gas Reactions*. Macmillan, Londres, 1939.

Dans la collection *Technique of Organic Chemistry* (Directeur: A. WEISSBERGER), Interscience Publ., New York et Londres: Vol. II — Catalytic, Photochemical and Electrolytic Reactions (1949); Vol. VIII — Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions (1953).

#### VII. Résultats et Données

*Tables annuelles de Constantes et Données numériques*; Fascicules:

N° 14: Combustion et détonation des gaz (1931-36) par LAFFITTE.

N° 37: Adsorption (1931-1936) par H. S. TAYLOR et J. F. WOODMAN.

N° 38: Vitesse de réaction (1931-1936) par R. O. GRIFFIN, McKEOWN et W. S. SHUTT.

*Tables of Chemical Kinetics: Homogeneous Reactions*. U.S. Department of Commerce N.B.S. Circular 510, Sept. 1951.

(Ces tables où la critique des données paraît très soigneusement faite, sont particulièrement recommandables.)

STEACIE, E. W. R.; *Atomics and Free Radicals Reactions*. 2nd ed., Reinhold, New York, 1954.

(Revue systématique des processus élémentaires impliquant des atomes ou radicaux libres; compilation de la plupart des références et données concernant les facteurs de fréquence et énergies d'activation de ces processus.)

*Tables de constantes intéressant la cinétique chimique*:

LANDOLT-BÖRNSTEIN (Band 2, Teil 5) en préparation); *Physikalische und Chemische Kinetik. Akustik*.

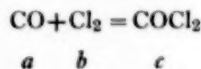


## DISCUSSION

Prof. K. G. DENBIGH:

The restriction placed by thermodynamics on the form of the kinetic expression for the reverse reaction, when the kinetic expression for the forward reaction is known from experiment, is less stringent than is stated by Prof. LETORT (p. 11 of his paper). The matter has been discussed in general terms in my *Principles of Chemical Equilibrium*, p. 442 (Cambridge University Press, 1955).

Consider Prof. LETORT's example of the reaction



Let  $a$ ,  $b$  and  $c$  be the concentration at equilibrium.

If the system in question is a perfect gas mixture, we obtain from thermodynamics

$$K_e \equiv \frac{c}{ab} = f(T) \quad (1)$$

From kinetics, using the given experimental result that the forward rate is proportional to  $ab^{3/2}$ , we obtain

$$k_1 ab^{3/2} = k_2 a^\alpha b^\beta c^\gamma,$$

where  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  are the partial orders of the reverse reaction. Hence

$$\frac{a^\alpha b^\beta c^\gamma}{ab^{3/2}} = \frac{k_1}{k_2} = f(T) \quad (2)$$

The two relations (1) and (2) will be satisfied for all possible values of  $a$ ,  $b$  and  $c$ , if

$$\frac{k_1}{k_2} = K_e^n$$

and the only restriction on  $n$  is that it must be positive. (It will be readily seen that a negative value would imply an overall reaction rate in the direction of free energy increase, which is impossible.)

Thus

$$\frac{a^\alpha b^\beta c^\gamma}{ab^{3/2}} = \left( \frac{c}{ab} \right)^n$$

Prof. LETORT restricts his discussion to the case  $n = 1$  and thus obtains  $\alpha = 0$ ,  $\beta = \frac{1}{2}$ ,  $\gamma = 1$ , i.e. the

reverse reaction rate is

$$k_2 [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{COCl}_2],$$

However, as far as thermodynamics is concerned, any value of  $n$  is permissible—although from a kinetic standpoint small integral values of  $n$ , or simple fractions, are the most probable. For example:

$n = 2$ , reverse reaction rate

$$= k_2 [\text{COCl}_2]^2 / [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\alpha = -1, \beta = -\frac{1}{2}, \gamma = 2$$

$n = \frac{1}{2}$ , reverse reaction rate

$$= k_2 [\text{CO}]^{1/2} [\text{Cl}_2] [\text{COCl}_2]^{1/2}$$

$$\alpha = \frac{1}{2}, \beta = 1, \gamma = \frac{1}{2}$$

In this example the expression for the reverse reaction rate which is observed experimentally coincides with that predicted by taking  $n = 1$ . Other examples could be quoted in which this is not the case, e.g. the reaction  $3\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO} + 2\text{NO}$ , for which  $n = \frac{1}{2}$ . In general, all that thermodynamics will do is to predict certain permissible forms for the reverse reaction, and the true form must be selected from these by experiment.

As a corollary to what I have said above, it follows that the relation  $E_1 - E_2 = \Delta U$ , on p. 35 of Prof. LETORT's paper, should be replaced by the more general relation

$$E_1 - E_2 = n \Delta U,$$

where  $n$  is positive.

Prof. LETORT:

Le Prof. DENBIGH apporte une précision qui est intéressante et correcte. Les relations 1 et 2 de sa remarque proviennent de deux ordres de considérations qui sont indépendants l'un de l'autre; admettre, comme on le fait ordinairement, qu'il y a égalité entre le rapport  $k_1/k_2$  et la constante d'équilibre est arbitraire. En toute rigueur, il faut écrire la relation que propose le Prof. DENBIGH. En toute rigueur, la connaissance de la loi cinétique d'une réaction ne donne donc pas automatiquement la loi cinétique de la réaction inverse. Il reste cependant que la connaissance de la réaction directe constitue une information extrêmement précieuse pour établir la loi de la réaction inverse.

# Physical factors in chemical reaction engineering

by Professor Ir. H. KRAMERS\*

**Résumé**—Quelques phénomènes du domaine de l'écoulement fluide, du transfert de matière et du transfert de chaleur sont discutés brièvement : 1.1 et 1.2 — distribution du temps de séjour dans des reacteurs tubulaires et dans des récipients ; 2.1 — mélange ; 2.2 — transfert de matière dans des lits fixes ; 3.1 et 3.2 — transfert de chaleur dans des lits fixes et fluidifiés.

**Zusammenfassung**—Aus den Gebieten der Hydrodynamik und der Stoff- und Wärmeübertragung wurden einige Themen zur kurzen Besprechung ausgewählt : 1.1 und 1.2 — Verteilung der Verweilzeiten in Röhren bzw. in Gefässen ; 2.1 — Mischung ; 2.2 — Stoffübertragung in gepackten Kolonnen ; 3.1 und 3.2 — Wärmeübertragung in gepackten Kolonnen und in Wirbelschichten.

**Summary**—From the fields of fluid flow, mass transfer and heat transfer, some topics have been selected for a short discussion: 1.1 and 1.2—residence time distribution in tubular equipment and in vessels respectively; 2.1—mixing; 2.2—mass transfer in fixed beds; 3.1 and 3.2—heat transfer in fixed and fluidized beds.

## INTRODUCTION

FOR a physicist it is gratifying to observe that physical operations greatly assist in making a chemical reaction feasible and even profitable. Such operations include the transportation of reactants to and of products from the reaction zone, the mixing or dispersion of reactants in the reactor, the diffusional transport of reactants and products, and the supply or removal of heat of reaction. Many of these operations have to do with velocities and rates; together with chemical kinetics they may determine the speed of transformation of matter, and thus the dimensions and the economy of the reactor equipment.

Many different types of chemical reactors are being used in industry, and they may be classified according to a number of different principles. A systematic presentation of all physical operations encountered in these reactors would amount to the writing of a textbook on "chemical engineering fundamentals". Since that is not the purpose of this paper, only a restricted number of topics will be treated.

As a basis, the fundamental operations have been divided into three groups, as is usually done:

1. Flow phenomena.
2. Mass transfer.
3. Heat transfer.

Out of each group two subjects have been chosen which, in the author's opinion, are of interest for chemical reaction engineering.

Thus, from hydrodynamics two subjects have been selected which have to do with residence time distribution in continuous operation. Much attention is nowadays being paid to this problem in literature. Other important phenomena belonging to group 1, such as the dispersion in and the behaviour of two-phase fluid systems, have not been mentioned.

The first subject of group 2 is the mixing of miscible liquids; it is treated from the point of view of mass transfer, although hydrodynamics play a very important part in it. For that matter, this is the case with nearly all mass and heat transfer operations. The second subject in group 2 refers to mass transfer in fixed beds, which is of importance in many heterogeneous reactions.

Heat transfer phenomena in fixed and in fluidized beds have been chosen as representatives of group 3, mainly because in recent years a better insight has been obtained.

It has not been attempted to summarize data

\* Laboratorium voor Fysische Technologie, Technical University, Delft, Netherlands.

which would be useful for design purposes, but rather to emphasize the more fundamental aspects. At the same time, the author has seized this opportunity for presenting some of the experimental material collected in Delft during the last year.

### 1.1 RESIDENCE TIME DISTRIBUTION IN TUBULAR EQUIPMENT

One only has to be concerned with residence time distribution if a concentration gradient exists in the direction of flow; actually, one can only measure the effect of such a distribution by applying an axial concentration gradient. In general a step function in the concentration of a "tracer" at the entrance of the reactor will result in some kind of S-shaped output signal.

This effect is primarily a matter of flow distribution.

The travelling time between inlet and outlet of the continuously operated reactor may depend on the particular "streamline" which the fluid element is following. On the basis of hydrodynamics alone, a residence time distribution may be calculated, e.g. for laminar flow through an empty tube [1]. Here, however, the actual distribution is modified by molecular diffusion.

In more complicated cases (turbulent flow, flow through packed beds or through a series of reactors) a discrimination between purely hydrodynamic phenomena and mass transfer by mixing (eddy diffusion) is hardly possible. Two rather extreme cases may be considered here:

(a) Uniform velocity throughout the tube cross section (piston flow) with superimposed axial diffusion. This description is fairly adequate for flow through a packed bed with negligible wall effect. The axial diffusivity is mainly determined by the hydrodynamic conditions.

(b) Non-uniform velocity profile. Here, as a result of an axial concentration gradient, adjacent streamlines will get different concentrations and radial concentration gradients occur. These cause exchange of matter perpendicular to the main flow direction either by molecular diffusion (streamline flow) or by eddy diffusion (turbulent flow).

Whereas the axial diffusivity, effect (a), tends to increase the effect of the purely hydrodynamic spread in residence times, the effect (b) tends to reduce it. A survey of recent work in the above field may be found in a paper by KLINKENBERG and SJENITZER [2].

For "slender" equipment the combined result of hydrodynamical residence time distribution and of axial and/or radial diffusion may be described as being the result of piston flow accompanied by an effective axial diffusivity  $D_{ax}^*$ . In that case, the response curve to a stepwise inlet disturbance in tracer concentration is an integrated error curve, and a measure of the relative spread in residence times is the quantity  $\sqrt{(2D_{ax}^*/\bar{u}L)}$ .<sup>†</sup> In the following Table 1 values for  $D_{ax}^*$  have been collected.

Table 1. Values of the effective axial diffusivity for tubular reactors

Type of reactor	Main effect	$D_{ax}^*$	Ref.
Empty tube, laminar	(b)	$D^2\bar{u}^2/192 D_m$	[3]
Empty tube, turbulent	(b)	$5.05 D\bar{u}\sqrt{f/2}$	[4]
Packed bed, $d/D \ll 1$	(a)	$\lambda d\bar{u}$	[2] <sup>(1)</sup>
Packed bed, $d/D < 1$	(a) and (b)	$> \lambda d\bar{u}$	— <sup>(2)</sup>
Series of $n$ mixtures	(a)	$\bar{u}L/2n$	[2]

#### Remarks:

<sup>(1)</sup> This is the actual longitudinal diffusivity caused by the flow around the particles. For not too small  $Re$ -numbers  $\lambda$  is probably a constant for which values between 1 and 3 have been reported [2]. A similar constant  $\lambda'$  in the expression for the radial eddy diffusivity in packed beds:  $D_m = \lambda' d\bar{u}$ , is of the order of 0.1. In a theoretical study in the field of soil mechanics, DE JOSSELIN DE JONG [5] has predicted a value of  $\lambda/\lambda'$  of the order of 10.

<sup>(2)</sup> Due to the wall effect which causes a non-uniform velocity distribution.

The distribution of the Gaussian type only holds for a relatively small spread in residence

<sup>†</sup> This quantity may be regarded as the ratio of the average residence time,  $L/\bar{u}$  and the diffusion time constant  $L^2/2D_{ax}^*$ .

times, say  $\sqrt{(2D_{ax}^*/\bar{u}L)} < 0.1$ ; in such a case the performance of a chemical reactor is only slightly inferior to that in the absence of axial diffusivity. Table 1—and similar data—may be used, however, to judge whether the assumption of piston flow is an admissible approximation, e.g. for a packed bed without serious wall effect (see Table 1):

$$2D_{ax}^*/\bar{u}L = 2\lambda d/L.$$

Thus, assuming that for a particular application piston flow is sufficiently approached if  $2\lambda d/L < 0.01$ , it follows that the reaction mixture should pass at least a few hundred particles in the direction of flow. In rapid heterogeneous reactions where the mass transfer to the solid is rate-determining (combustion of coal, catalytic combustion of ammonia) such a situation is not encountered; on the contrary, the reaction zone is only a small number of "particles" deep and the spread in residence times of the reacting mixture is considerable.

## 1.2 RESIDENCE TIME DISTRIBUTION IN VESSELS

The distinction between tubular reactors and reaction vessels is based on the fact that in the latter equipment the main flow direction has little or no significance. This case is encountered if the local velocities due to back-mixing are of the same order as or greater than the average flow velocity, e.g. in agitated tanks.

A border case is represented by gas fluidized beds, where it still seems to be possible to speak of an effective axial diffusivity of the gas flow; REMAN [6] reports values of  $D_{ax}^*/\bar{u}$  ranging from 0.1 to 3 m. If the bed is relatively high the tubular reactor is approached. On the other hand, fluidized beds with an  $h/D$  ratio of about unity may have a value of  $\sqrt{(2D_{ax}^*/\bar{u}h)}$  greater than one for the gas phase; then a comparison with a stirred tank reactor is more appropriate. The very complex problem of gas and solid mixing in fluidized beds will not be treated further; the reader is referred to REMAN's paper [6].

In general, the distribution of residence times in equipment with considerable back-mixing (or short-circuiting) cannot be predicted; only when

perfect mixing may be assumed—either in one reactor or in a number of them in cascade—the prediction of the residence time distribution becomes possible. However, chemical reaction calculations for continuous stirred tank reactors generally are not based on the residence time distribution, but on the fact that the conditions in the reactor are equal to those at its outlet. Of the well-known publications on this subject, the graphical methods by JONES [7] and by WEBER [8] may be recalled, and the very complete analytical treatment by ELDRIDGE and PIRET [9].

The calculation of the chemical conversion in a reactor of which only the residence time distribution is known is only possible for reactions with a first-order kinetic equation. This has been demonstrated by MACMULLIN and WEBER [10] and also by SCHOENEMANN [11]. For a reaction of higher order, the residence time distribution alone does not provide sufficient information for the calculation of the degree of conversion. This point will be treated more in detail by DANCKWERTS in this Symposium. The following example may serve as an illustration.

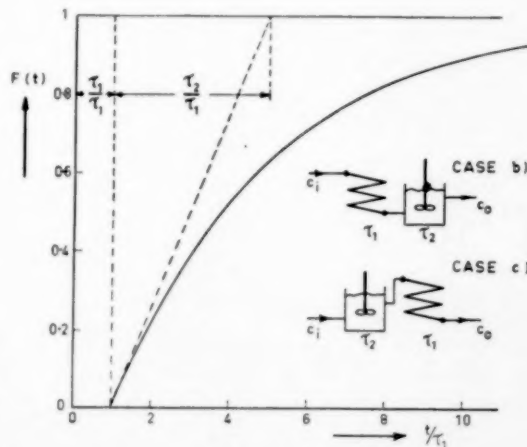


Fig. 1. Residence time distribution function of tubular reactor and perfect mixer in cascade.

Let a second-order reaction be carried out in a reactor which has a residence time distribution as given by Fig. 1. Here,  $F(t)$  is the fraction of the feed which remains in the reactor shorter than a time  $t$ . In this example,  $F(t) = 0$  for  $t < \tau_1$ ; for



$t > \tau_1$ , it approaches unity according to an exponential function with a time constant  $\tau_2$ . The degree of conversion  $f = (c_i - c_o)/c_i$  may now be calculated in different ways:

(a) Assume that  $F(t)$  represents the distribution of the reaction times for a great number of parallel streams which do not intermix; each streamline is regarded as a reactor with perfect piston flow, giving the corresponding conversion  $f(t)$ . Then:

$$f = \int_0^{\infty} f(t) dF(t). \quad (1)$$

The same procedure was adopted by MACMULLIN and WEBER [10] and by SCHOENEMANN [11]. Since no mixing of streams having different concentrations is being taken into account, for a second-order reaction the calculated conversion will be higher than in reality.

(b) One of the possible explanations for the particular shape of  $F(t)$  in Fig. 1 is that the reactor consists of two parts. In the first part perfect piston flow occurs with a residence time  $\tau_1$ ; the second part is a perfect mixer with an average holding time  $\tau_2$ . The conversion for a second-order reaction in this system can be calculated to be:

$$1-f = \frac{1}{2k\tau_2 c_i} \left( -1 + \sqrt{1 + 4 \frac{k\tau_2 c_i}{1 + k\tau_1 c_i}} \right). \quad (2)$$

(c) Another possibility is that the feed first enters into the mixer and that the tubular reactor is attached to the outlet of the mixer. In this case the conversion is found from:

$$1-f = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_2 c_i}}{2k\tau_2 c_i + k\tau_1 c_i (-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_2 c_i})}. \quad (3)$$

Table 2 gives some calculated values.

A comparison of the three cases shows that different degrees of conversion may be obtained by different interpretations of the time distribution curve. Only for a first-order reaction they would give equal results.

Table 2. Conversion of second-order reaction

$F(t)$  of Fig. 1;  $k\tau_1 c_i = 1$ ,  $\tau_2/\tau_1 = 4$ .

Method	Eq.	$f$
(a)	(1)	0.771
(b)	(2)	0.750
(c)	(3)	0.719

## 2.1 MIXING OF MISCIBLE LIQUIDS

Although generally the mixing of liquids is considered to be a hydrodynamical operation, it may also be regarded as a very complicated case of mass transfer. In a mixing device a liquid is dispersed in more or less small fragments into another liquid by mechanical means. The result of this action alone would be a "uniformity" of the mixture on a coarse scale. Simultaneously, however, matter is exchanged between the two liquids by diffusion; as a result of this, the mixture will ultimately become "homogeneous" on a molecular scale.

In his extensive study on batch mixing of liquids, VAN DE VUSSE [12] states that in turbulent mixing the time required for complete homogeneity is mainly determined by the time needed for long-range uniformity; this implies that during the mechanical dispersion sufficient opportunity exists for a nearly complete disappearance by diffusion of concentration differences on a molecular scale. KRAMERS *et al.* [13] arrived at a similar tentative conclusion as a result of measurements of the mixing time in vessels by means of an injection method. Still, the above conclusions are rather indirect, since the methods applied by the above authors for the measurement of mixing times were not primarily suited for judging the degree of mixing on a molecular scale.

In an attempt to discriminate between "uniformity" and molecular "homogeneity", SIMON THOMAS [Delft, 1955] performed some experiments on continuous mixing in a coaxial jet apparatus (Fig. 2). Equal volumetric flow rates were fed to the inner tube and the annulus around



it which gave a velocity ratio of about 5.5. The average velocities,  $\bar{u}$ , after mixing ranged from

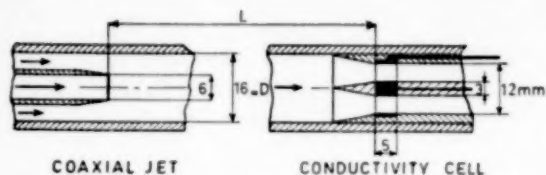


FIG. 2. Details of coaxial jet mixer and analysing cell.

0.15 to 0.5 m/sec. For the analysis of the mixing an electrical conductivity cell was used through

analysing cell is cylindrical the curves 1 and 2 will not coincide until the mixture is uniform over the cross section. It is seen that this is the case after about 6 tube diameters. At this distance, however, concentration fluctuations could still be detected with a very small probe (1 mm<sup>3</sup>).

In order to obtain some impression of the mixing on a molecular scale, two solutions containing equivalent amounts of HCl and of NaOH respectively (about 0.03 N) were mixed. Both electrolytes are completely dissociated and the reaction therefore is

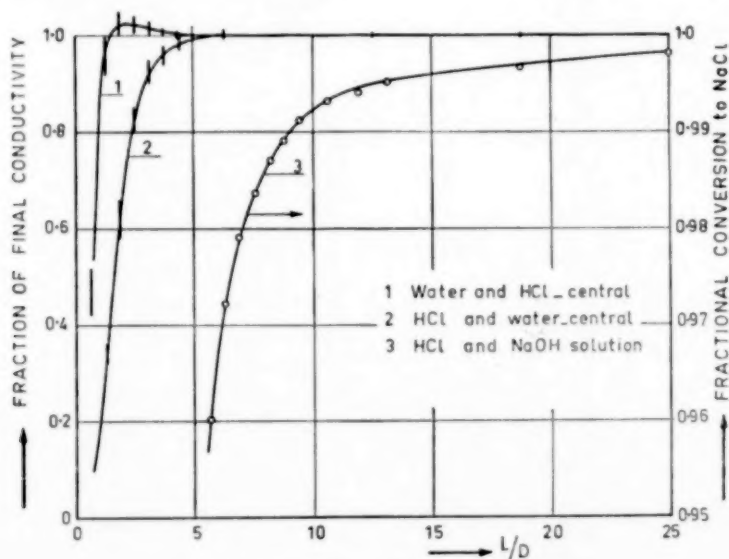
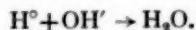


FIG. 3. Results of jet mixing experiments.

which the whole mixture had to pass. This cell was cylindrical and it had a conical entrance section in order to provide a fairly uniform velocity profile of the liquid between the electrodes. The distance,  $L$ , between the injection point and the conductivity cell was variable to a maximum value of about 1 m.

For a determination of the uniformity of the mixture over the cross section of the tube, water was mixed with a 0.01 N HCl solution. Curves 1 and 2 in Fig. 3 show the measured conductivity as a function of  $L$ , for a central injection of HCl solution and of water respectively. Because the

The equivalent conductances of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  are much higher than those of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  so that there is a strong decrease in conductivity upon mixing and reaction. Since the chemical reaction rate is very high the rate of conversion will be determined by the rate of diffusion towards the reaction zones.

Curve 3 in Fig. 3 gives the average result for the fraction converted to NaCl as a function of  $L$ ; it does not depend on  $\bar{u}$  in the range investigated. It appears that under the experimental conditions the conversion to NaCl is already about 97% at the point where the mixture has become uniform. It takes, however, a long time (or distance) before

a more complete homogeneity (of say 99.9%) is reached.

For a qualitative analysis of the latter data, the mixing process will be regarded as a mass transfer operation. From the degree of conversion the product of a mass transfer coefficient  $\alpha$  and a specific surface  $S$  can be calculated for the dispersion section ( $(\alpha S)_1$ , averaged over  $0 < L/D < 6$ ), and for the diffusion section ( $(\alpha S)_2$  for  $L/D > 6$ ). The results are given in Table 3. It is seen that  $(\alpha S)_1$  is about 10 times greater than  $(\alpha S)_2$ .

Table 3. Mass transfer in dispersion section and in diffusion section of jet mixing experiment

$\bar{u}$ (m/sec)	$(\alpha S)_1$ $0 < L/D < 6$ (sec <sup>-1</sup> )	$(\alpha S)_2$ $L/D > 6$ (sec <sup>-1</sup> )
0.15	11	1.0
0.23	17	1.6
0.47	34	3.4

It is highly improbable that the  $\alpha$  values in the two sections would differ as much as a factor of 10. It must be concluded therefore that the rapid stretching and folding of the liquid elements in the dispersion zone is accompanied by a frequent creation of new interface. In the diffusion section the eddies produced by the jet are already decaying and less new interface is created as the distance from the injection point increases. If one assumes that the value of  $(\alpha S)_2$  results from steady diffusion through an interface  $S_2$ , it can be estimated that  $S_2$  would be between  $10^4$  and  $10^5$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

From the results mentioned above it seems probable that in turbulent mixing (in vessels) uniformity and homogeneity of the mixture will be reached in about the same time.

## 2.2 MASS TRANSFER IN FIXED BEDS

In reactions between fluids and a solid and in solid-catalysed reactions the rate of mass transfer between the fluid and the solid very often is an important factor in the overall reaction rate.

Many investigations have been published on the mass transfer between a flowing fluid and a bed of solid particles. In most cases average mass transfer coefficients have been obtained by the measurement of the degree of saturation of a gas or a liquid passing through a bed of sublimating or dissolving particles respectively. A survey of earlier work has been given by ERGUN [14]. On the basis of a number of selected results with spherical particles GAMSON [15] proposed a correlation for mass transfer to packed spheres which can be written in the following form:

$$Sh Sc^{-1/3} = 1.46\epsilon(1-\epsilon)^{0.2} Re^{0.59}, \quad Re > 100. \quad (4)$$

If one plots all available experimental results for spherical particles as  $Sh Sc^{-1/3}$  vs.  $Re$ , one finds that for  $Re > 200$  the spread in  $Sh Sc^{-1/3}$  is somewhat less than a factor 2; at e.g.  $Re = 20$ , however, the spread is nearly a factor of 4. In particular, much variation is observed in the results obtained with gas flow.

Apart from uncertainties regarding the experimental conditions (the vapour pressure of the evaporating substance) and regarding some physical quantities used for calculations (e.g. liquid diffusivities), several other factors may cause a disagreement between different investigations. Generally, in calculating mass transfer coefficients from the experimental data, it is assumed that the fluid has a uniform velocity distribution (piston flow); it is known, however, that even if  $d/D = 0.05$  a serious wall effect exists [16]. Another important factor is that if a gas stream has passed through a fixed bed with a height of the order of 10 particles, it is nearly saturated. Thus, mass transfer measurements with gases have to be performed in shallow beds; in that case axial diffusion may not be neglected (see section 1.1).

For these reasons it seemed worth while to investigate the mass transfer to fluid flow from single spheres which were part of a regular packing. Some results of these experiments which were performed by THOENES [17] are shown in Fig. 4. Here, the spheres were arranged in a body-centered cubic lattice of which the porosity  $\epsilon = 0.320$ . The lines indicated in Fig. 4 have been obtained from measurements of the rate of evaporation of paraxylene into a flow of CO<sub>2</sub>, air and H<sub>2</sub>, and of

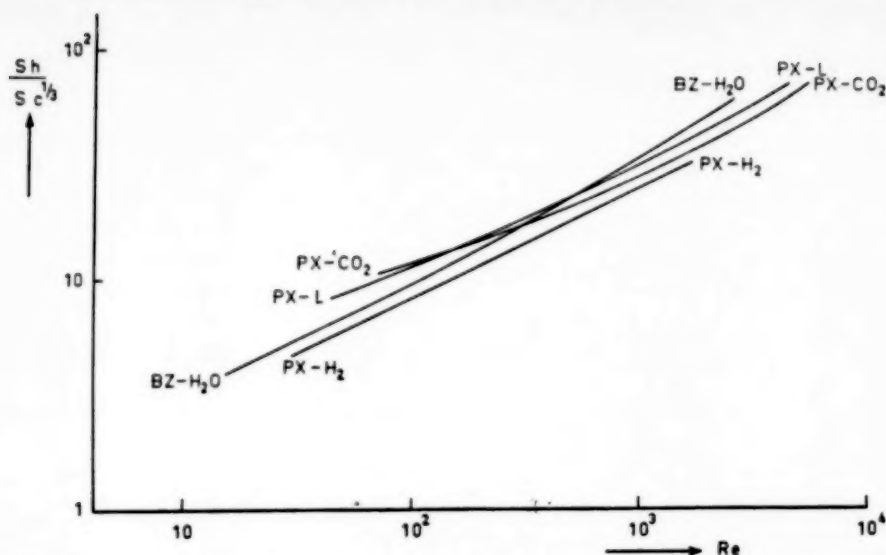


Fig. 4. Results of mass transfer measurements on a single sphere in a body-centered cubic lattice of spheres.

PX = paraxylene, BZ = benzoic acid, L = air.

the rate of dissolution of benzoic acid in water at different temperatures. The corresponding  $Sc$ -numbers are 1.24, 2.06, 2.8 and of the order of 1000 respectively.

It is seen from Fig. 4 that a relationship of the type:

$$Sh = C Re^m Sc^{1/3}$$

would be too simple for an accurate description of the results. The exponent of  $Re$  increases a little for greater  $Re$ -numbers; for high  $Re$ -numbers the exponent of  $Sc$  should probably be higher than  $1/3$ ; finally, at low  $Re$ - and  $Sc$ -numbers,  $Sh Sc^{-1/3}$  strongly depends on  $Sc$ .

For a closer analysis, it must be realized that the measured mass transfer coefficients are average values over the whole surface of the sphere. At least three different kinds of mass transfer mechanism may be distinguished at the surface of a single sphere in a packed bed:

(a) Near contact points with other spheres, the fluid is more or less stagnant. Mass transfer is mainly determined by steady diffusion; hence  $\alpha$  is proportional to  $D_m$  and the contribution to  $Sh$  will be a constant,  $A$ , if a possible small influence of  $Re$  is disregarded.

(b) Where surface is bordering converging passages, mass transfer resembles non-steady diffusion into laminar flow. The contribution to  $Sh$  will be of the type  $B Re^{1/3} Sc^{1/3}$ .

(c) Near diverging passages and at places where the flow impinges on the surface, a turbulent transfer mechanism may be assumed; a contribution  $C Re^{0.8} Sc^{0.4}$  is proposed.

By summing up the three contributions one finds:

$$Sh = A + B Re^{1/3} Sc^{1/3} + C Re^{0.8} Sc^{0.4} \quad (5)$$

From measurements with more substances and other geometrical arrangements, THOENES found that with the following values an accurate description was possible for  $0.35 < \epsilon < 0.40$ :

$$A = 0.8 Re^{0.2}, B = 1.26, C = 0.054.$$

With these values  $Sh$  has been calculated for  $Sc = 1$  and  $Sc = 1000$  at  $Re = 50$  in Table 4. It is seen that the first term is only of relative importance for gases at lower  $Re$ -numbers; for mass transfer to liquids it can be neglected.

Table 4. *Sh-number for packed spheres*eq. (5),  $Re = 50$ 

$Sc$	$A$	$B Re^{1/2} Sc^{1/2}$	$C Re^{0.8} Sc^{0.4}$	$Sh$
1	1.8	4.7	1.2	7.7
1000	1.8	47	20	69

### 3.1 HEAT TRANSFER BETWEEN GAS FLOWING THROUGH A FIXED BED AND A TUBE WALL

For reactions with a great heat effect in a fixed-bed catalytic reactor the maintaining of the reaction temperature within certain limits is often desired. The radial transport of heat may be facilitated by radial heat conduction and by convective transfer near the tube wall. For the calculation of radial temperature distributions in the reactor tube in general both kinds of heat resistances have to be taken into account.

For the evaluation of these effects many experiments have been performed and published on heat transfer between a gas flowing through a packed bed and the tube wall; this situation is different from the one for which the data have to be used ultimately. As a consequence, the results of such packed-bed heat exchange experiments have to be interpreted in the right way, in order that they may be used for catalytic reactors.

It is now being recognized that a useful first approximation of the problem is the assumption that the gas moves through the bed in piston flow, that in the bed heat may be conducted radially by means of an effective conductivity,  $\kappa^*$ , and that an additional heat transfer coefficient,  $U_w$ , exists near the wall.

A great number of results on  $\kappa^*$  have been discussed by WILHELM [18]. Neglecting the effects of molecular heat conduction and of radiation, one may write:

$$\kappa^* \approx \rho c_p D_{ra} = \rho c_p \lambda' d \bar{u} \quad (6)$$

where  $\lambda'$  is a function of  $Re_p$ . Usually  $D_{ra}$  is combined with  $d$  and  $\bar{u}$  to form a Péclet number:

$$Pe = \frac{\bar{u} d}{D_{ra}} = \frac{1}{\lambda'} \quad (7)$$

For  $d/D < 0.1$ ,  $Pe$  is of the order of 10, and fairly constant for  $Re$ -values greater than about 100. The value of this turbulent  $Pe$  number increases fairly rapidly as  $d/D$  exceeds the value of 0.1. This means that then the eddy diffusivity, which is brought about by the side tracking of the gas flow by the particles, is hampered by the presence of the tube wall. Moreover, at higher  $d/D$  values the actual flow velocity in the middle of the bed may be considerably smaller than the average velocity because of the greater void fraction of the bed near the tube wall [16].

For the heat transfer coefficient at the tube wall,  $U_w$ , one may expect a relation of the following kind:

$$U_w d / \kappa = Nu_w \sim Re_p^m Pr^n, \quad (8)$$

where  $m$  will be between 1/2 and 1, and  $n$  between 1/3 and 1/2. This is based on the consideration that the average "thickness" of the laminar boundary layer near the wall is mainly determined by the eddies in the wake behind the particles adjacent to it. HANRATTY [19] has shown that the penetration theory may be used to give a fairly quantitative description of the phenomenon; in that case  $m$  and  $n$  would be equal to 1/2.

In Delft, SCHMIT JONGBLOED (1955) has performed packed-bed heat exchange experiments for air flow through beds of fairly irregularly shaped brass pellets in steam-heated tubes of 2, 3 and 4 in. diameter. The size fractions investigated had average  $d$ -values of 8.2, 10.9 and 17.6 mm with a spread of  $\pm 30\%$ . The average temperature rise of the air, and also the temperature rise in the centre of the tube were measured. Under the assumption of piston flow of a conducting fluid with an extra heat resistance at the wall, the two measurements simultaneously permit the evaluation of  $\kappa^*$  and  $U_w$ .

As to the effective radial conductivity, values of  $Pe$  were obtained ranging between 15 and 30, rather independent of  $Re_p$  in the observed range  $10^3 < Re_p < 10^4$ , and for  $d/D$  values between 0.1 and 0.2. The wall heat transfer coefficients derived from these measurements have been plotted

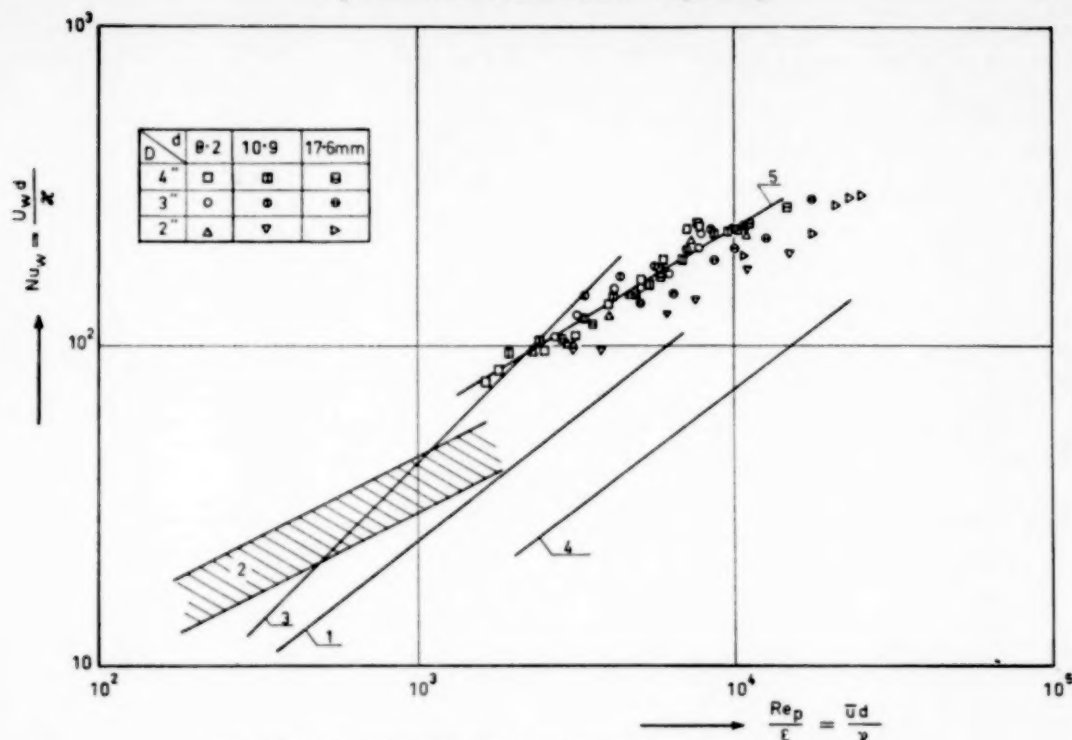


FIG. 5. Wall heat transfer coefficients for air flow through packed beds.

1. FELIX and PLAUTZ, see ref. [19], spheres,  
 $Nu_w = 0.12 (Re_p/\epsilon)^{0.77}$ ,  $d/D < 0.1$
2. FELIX, see ref. [19], cylinders,  
 $Nu_w < (Re_p/\epsilon)^{0.50}$ ,  $d/D < 0.1$ .
3. QUINTON and STORROW [20], spheres,  
 $Nu_w = 0.043 (Re_p/\epsilon)$ ,  $d/D = 0.1$ .
4. LEVA [21], spheres,  
 $Nu_w < 0.074 (Re_p/\epsilon)^{0.73}$ ,  $0.35 < d/D < 0.6$ .
5. SCHMIT JONGBLOED, brass pellets,  
 $Nu_w = 0.91 (Re_p/\epsilon)^{0.50}$ ,  $0.08 < d/D < 0.20$ .

in Fig. 5. It is seen that for  $0.08 < d/D < 0.2$  the results for air may be represented by a single formula:

$$Nu_w = 0.91 \left( \frac{Re_p}{\epsilon} \right)^{0.5}, \quad (9)$$

which may only have significance for this particular granular material. It is of interest to compare these results with those of others, as indicated in Fig. 5.

The measurements also show that smaller  $U_w$  values are found if  $d/D$  exceeds the value of 0.2. This is in agreement with the results published by LEVA [5] for  $0.35 < d/D < 0.6$ . As the particles become larger with a constant tube diameter the possibility of a continuous arrangement of par-

ticles along the wall becomes less, and the heat transfer coefficients tend to the values to be expected with empty tubes.

In order to get an impression of the radial uniformity of the temperature in a fixed-bed reactor, one may compare the temperature on the axis,  $T_m$ , with the average temperature in the bed,  $\bar{T}$ , for a constant heat production per unit volume. One then finds that:

$$\frac{T - T_w}{T_m - T_w} = \frac{1 + \frac{8\kappa^*}{U_w D}}{2 + \frac{8\kappa^*}{U_w D}}. \quad (10)$$

A uniform temperature is obtained for a ratio 1, in which case the wall resistance is predominant.



In the other extreme case of a relatively small wall effect, the radial temperature distribution is parabolic, and a ratio of 1/2 is obtained. By way of example the value of  $(\bar{T}-T_w)/(T_m-T_w)$  has

been plotted vs.  $Re_p$  for different  $d/D$  ratios in Fig. 6 on the basis of our results for  $U_w$  (equation (9)) and for  $Pe = 20$ . It is seen that temperature uniformity is improved at high values of  $Re_p$  and

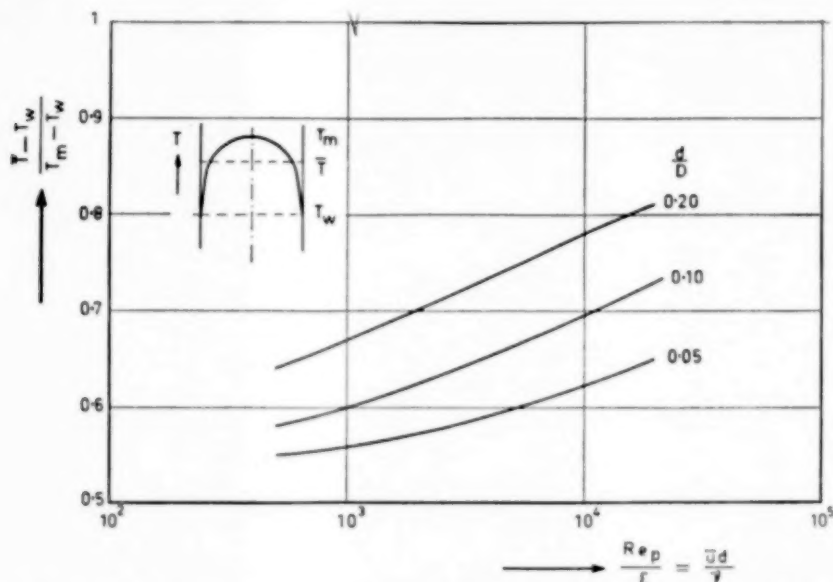


FIG. 6.  $(\bar{T}-T_w)/(T_m-T_w)$  is a measure of temperature uniformity in a packed-bed reactor with constant heat production per unit volume. Example calculated for air flow through brass pellets investigated by SCHMIT JONGBLOED.

of  $d/D$ . It should be noted, however, that for  $d/D < 0.2$  the description using two distinct kinds of heat transfer resistances is no longer adequate. Fortunately, in those cases it is mainly the value of  $U_w$  which determines the temperature level in the reactor. Heat transfer coefficients derived by means of the ordinary heat exchange interpretation from packed-bed heat exchange experiments, such as those published by LEVA (see Fig. 5), may then be used with some confidence for estimating reaction temperatures.

### 3.2 HEAT TRANSFER BETWEEN A FLUIDIZED BED AND A SOLID BOUNDARY

In 1952 VAN HEERDEN [22] presented a critical survey on this subject, and he pointed at the confusing number of (sometimes) contradictory dimensionless correlations in this field. Assuming that the heat transfer coefficient  $U$  may be

expressed in the following way:

$$U = C(\rho u)^{b_1} \mu^{b_2} \kappa^{b_3} \kappa_s^{b_4} c_p^{b_5} c_s^{b_6} d^{b_7} D^{b_8} L^{b_9} \rho_s^{b_{10}} \quad (11)$$

Table 5. Effect of variables on heat transfer coefficient  $U$

Variable	Exponent	Values reported	Remarks
$\rho u$	$b_1$	+0.3 to +0.8 < 0	Low velocities High velocities
$\mu$	$b_2$		
$\kappa$	$b_3$	-0.8 to +1	
$\kappa_s$	$b_4$	+0.5 to +1	
$c_p$	$b_5$	0	
$c$	$b_6$	0 to -0.3	
$d_p$	$b_7$	+0.4	
$D$	$b_8$	-0.2 to -1	
$L$	$b_9$	-0.2	
$\rho_s$	$b_{10}$	0 to -0.6	
		—	

the earlier work may be qualitatively summarized by means of Table 5, which contains the values of the exponents observed, or extrapolated on the basis of dimensional analysis.

Since then, the heat transfer in fluidized beds has become better understood. Under certain circumstances the characteristic length,  $L$ , of the heater surface influences the average heat transfer coefficient; this induced several investigators, VAN HEERDEN, NOBEL and VAN KREVELEN [23] and WICKE and FETTING [24], to take into account a transient mechanism of heat transfer in their explanation of the observed facts. The most simple representation, but also a very acceptable one from the physical point of view, has been proposed by MICKLEY and FAIRBANKS [25]. According to their assumptions, "packets" of quiescent particles are exchanged between the bed and the heat exchange surface. During the time of contact between the packet and the surface heat penetrates into the packet. This rate of penetration is the rate determining step in the entire exchange process. As a consequence, the heat transfer coefficient between a surface and a fluid bed may be expressed as:

$$U = \sqrt{[\kappa_b(c\rho)_b] s}, \quad (12)$$

where  $s$  is called the "stirring factor", a measure of the average rate of renewal of contact surface. The merit of eq. (12) is that a separation has been obtained between the thermal variables and those determining the movement of the bed.

MICKLEY and FAIRBANKS [25] have demonstrated experimentally the proportionality between  $h$  and  $\sqrt{\kappa_b}$  for a fairly constant bed agitation.<sup>†</sup> Since  $\kappa_b$  is mainly determined by the thermal conductivity of the gas,  $\kappa$ , and since the heat capacity per unit-volume of the bed,  $(c\rho)_b$ , depends primarily on  $c_s$  and  $\rho_s$ , it is to be expected that of the possible thermal properties only  $\kappa$  and  $c_s$  have a marked influence on the rate of heat transfer. In a formula like (11) both should have an exponent of the order of 1/2; this is in agreement with Table 5. In view of this evidence it seems possible to predict fairly reliable  $U$ -values from experi-

mental values for different thermal properties of the system, but for the same degree of agitation.

In eq. (12) the stirring factor  $s$  is by far the least predictable quantity; the dimensions of the bed, the fluidizing velocity and the tendency of the solid-gas system to form gas pockets all play an important role in the degree of agitation. Furthermore, the kind of heating surface is of importance; in this respect distinction may have to be made among 3 different cases:

- (a) Small surface dimensions (but large with respect to the particles), so that the movement of the bed is not appreciably hindered (horizontal tube, electric heater probe).  $s$  will be proportional to the size of the solids velocity fluctuations and inversely proportional to the characteristic dimension  $L$  of the heat transferring object. The velocity fluctuations may be proportional to the superficial gas velocity  $u$ .
- (b) Vertical wall (e.g. wall of bed container) of length  $L$ , along which there is a rather systematic downward velocity  $u_w$  of the particles. Below a certain value of  $L$  and a certain degree of agitation in the bed, side mixing will be negligible. In that case  $s$  will be proportional to  $u_w/L$ . Such a dependence on  $L$  has been found by VAN HEERDEN [23].  $u_w$  increases as the fluidization velocity  $u$  becomes greater.
- (c) Same geometry as in case (b), but side mixing predominates.  $L$  is no longer an important variable, nor is  $u_w$ . In this case  $s$  would be proportional to the degree of mixing in the bed. A measure of this could be the solids "turbulent diffusivity", which BART has found to be proportional to  $u$  (see REMAN [6]).

Only in the cases (a) and (b) would the dimension of the surface be of importance. In all three cases  $s$  would increase with  $u$ . It has been observed however, that at relatively high values of  $u$  the heat transfer coefficient tends to decrease, mostly with relatively small surfaces placed in the bed, i.e. for case (a). This is explained by the presence of gas bubbles in the fluidized system. As the fluidizing velocity is increased, the fraction of time increases during which the surface is in

<sup>†</sup> For different gases, the superficial fluidizing velocity was kept constant. Possibly also the density and the viscosity influence the degree of agitation.

contact with gas containing relatively few particles. In terms of eq. (12) this effect may be described by an apparent decrease of  $(c\rho)_b$  which

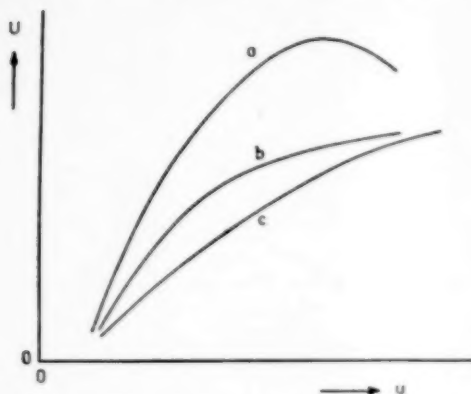


FIG. 7. Qualitative relationship between  $U$  and gas velocity  $u$  in a fluidized bed.

- a—small object, not disturbing fluidization.  
b—short vertical heat exchanging surface (part of the wall).  
c—long vertical heat exchanging surface (wall).

then accounts for the fact that  $U$  passes through a maximum as a function of  $u$ .

Fig. 7 qualitatively summarizes the above speculations on the influence of  $u$  and the heat exchange surface dimension,  $L$ , on  $U$ . A further analysis of published and new results on the basis of eq. (12) seems to be recommended.

The order of magnitude of heat transfer coefficients to be expected according to eq. (12) may be calculated in the following way. For the common light gases (except for  $H_2$  and  $He$ ) and catalyst particles  $\kappa_b$  will have a value between 0.06 and 0.12 W/m°C. The values to be expected for  $(c\rho)_b$  lie between 250 and 500 kJ/m<sup>3</sup>°C. MICKLEY and FAIRBANKS report in their paper a value of  $s$  of the order of 1 sec<sup>-1</sup>; for the present calculation we assume that  $s$  may vary between 0.5 and 5 sec<sup>-1</sup>. With the above figures eq. (12) gives the expected range for  $U$ :

$$90 < U < 550 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

Actually, the observed heat transfer coefficients are of the same magnitude.

(Received : 13 January 1957)

#### NOTATION

$c_i, c_o$	concentration (in, out)	$\alpha$	mass transfer coefficient
$c_p, c_s, c_b$	specific heat (fluid, solid, bed)	$\epsilon$	porosity of fixed bed
$d, D$	diameter (particles, tube)	$\kappa, \kappa_s, \kappa_b, \kappa^*$	thermal conductivity (fluid, solid, bed, apparent radial c.)
$D_m, D_{ax}^*, D_{ra}$	diffusivity (molecular, apparent axial, radial eddy d.)	$\mu$	viscosity
$f$	fraction of reactant reacted	$\rho, \rho_s, \rho_b$	density (fluid, solid, bed)
$F(t)$	residence time distribution function	$Nu_w$	Nusselt number = $U_w d / \kappa$
$h$	height of bed	$Pe$	Péclet number = $\bar{u} d / D_{ra}$
$k$	reaction-velocity constant	$Pr$	Prandtl number = $\mu c_p / \kappa$
$L$	(characteristic) length	$Re_p$	Reynolds number based on particle diam. = $u d \rho / \mu$
$s$	stirring factor, see eq. (12)	$Re$	Reynolds number based on hydraulic diam. = $u d \rho / \mu (1 - \epsilon)$
$S$	interface per unit volume	$Sc$	Schmidt number = $\mu / \rho D_m$
$t$	time	$Sh$	Sherwood number based on hydraulic diam. = $\alpha d \epsilon / D_m (1 - \epsilon)$
$T$	temperature		
$u, \bar{u}$	velocity (superficial, mean actual)		
$U$	heat transfer coefficient		

#### REFERENCES

- [1] DANCKWERTS, P. V.; *Chem. Eng. Sci.* 1953 2 1.
- [2] KLINKENBERG, A. and SJENITZER, F.; *Chem. Eng. Sci.* 1956 5 258.
- [3] TAYLOR, G. I.; *Proc. Roy. Soc.* 1953 A219 186.
- [4] TAYLOR, G. I.; *Proc. Roy. Soc.* 1954 A223 446.
- [5] DE JOSSELIN DE JONG, G.; *Symposia Darcy* (Dyon, 1956), Tome II "Eaux Souterraines", p. 139. Publ. no. 41 de l'Ass. Int. d'Hydrologie Scientifique, Louvain.
- [6] REMAN, G. H.; *Chem. and Ind.* 1955 46.

- [7] JONES, R. W.; *Chem. Eng. Prog.* 1951 **47** 46.  
 [8] WEBER, A. P.; *Chem. Eng. Prog.* 1953 **49** 26.  
 [9] ELDRIDGE, J. M. and PIRET, E. L.; *Chem. Eng. Prog.* 1950 **46** 290.  
 [10] MACMULLIN, R. B. and WEBER, M.; *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1935 **31** 409.  
 [11] SCHOENEMANN, K.; *Dechema Monogr.* 1952 **21** 203.  
 [12] VAN DE VUSSE, J. G.; *Chem. Eng. Sci.* 1955 **4** 178, 209.  
 [13] KRAMERS, H., BAAKS, G. M. and KNOLL, W. H.; *Chem. Eng. Sci.* 1953 **2** 35.  
 [14] ERGUN, S.; *Chem. Eng. Prog.* 1952 **48** 227.  
 [15] GAMSON, B. W.; *Chem. Eng. Prog.* 1951 **47** 19.  
 [16] SCHWARZ, C. E. and SMITH, J. M.; *Ind. Eng. Chem.* 1953 **45** 1209.  
 [17] THOENES, D.; *Ph.D. Thesis*, Delft 1957.  
 [18] SINGER, E. and WILHELM, R. H.; *Chem. Eng. Prog.* 1950 **46** 343.  
 [19] HANRATTY, T. J.; *Chem. Eng. Sci.* 1954 **3** 209.  
 [20] QUINTON, J. H. and STORROW, J. A.; *Chem. Eng. Sci.* 1956 **6** 245.  
 [21] LEVA, M.; *Ind. Eng. Chem.* 1950 **42** 2498.  
 [22] VAN HEERDEN, C.; *J. Appl. Chem.* 1952 **2** S7.  
 [23] VAN HEERDEN, C., NOBEL, P. and VAN KREVELEN, D. W.; *Ind. Eng. Chem.* 1953 **45** 1237.  
 [24] WICKE, E. and FETTING, F.; *Chem. Ing. Techn.* 1954 **26** 301.  
 [25] MICKLEY, H. S. and FAIRBANKS, D. F.; *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 374.

## DISCUSSION

Prof. P. V. DANCKWERTS:

Prof. KRAMERS has pointed out that it is not possible to calculate the output of a reactor from a knowledge of the residence-time distribution alone when the order of the reaction is greater than unity. I should like to emphasize that the same is true if the order is less than unity, and specially when the reaction is autocatalytic. As an extreme example of the latter consider a culture of bacteria or algae, which reproduce by simple division. In a batch reaction we have

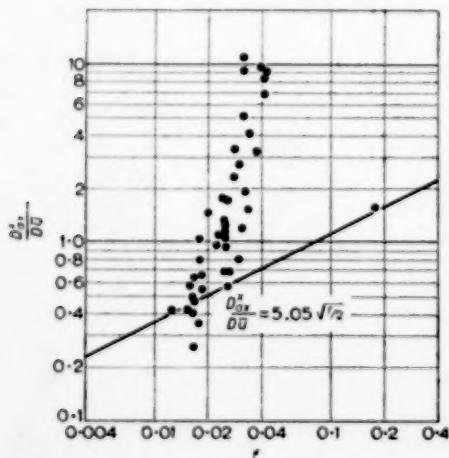


Fig. 1. Correlation according to TAYLOR.

$$\frac{dc}{dt} = kct, \text{ or } \frac{c}{c_0} = e^{kt}.$$

No growth occurs if  $C_0 = 0$ —that is, there is no spontaneous creation of life. In a stirred-tank reactor, therefore, the

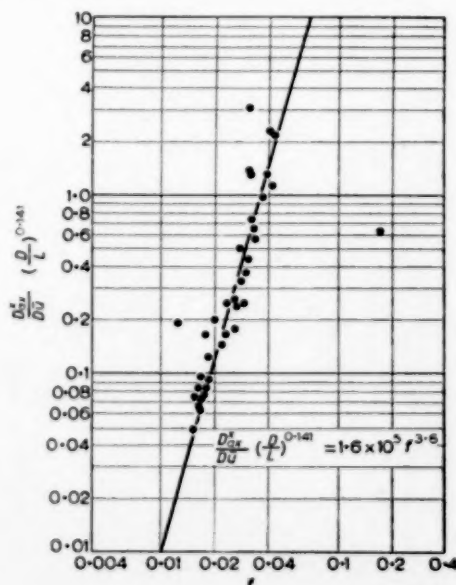


FIG. 2. New empirical correlation.

Professor Ir. H. KRAMERS

effect of segregation is very marked. If the feed contains no organizers, and if each increment of the feed passes through as a segregated "packet", the concentration will fall to zero. Some degree of interdiffusion between fresh feed and older parts of the culture is essential to bring about continuous growth. The optimum output will be obtained when the mixture is completely homogeneous.

Dr. F. SJENITZER:

In Table I, TAYLOR's theoretical equation is quoted, which expresses the effective axial diffusivity for turbulent flow in an empty tube. Recently I checked this equation with experimental results from the literature. It appeared that actually the effective axial diffusivity is often much

higher than predicted by TAYLOR's theory. This is shown in Fig. 1.

Much better correlation is found by a purely empirical equation, as shown in Fig. 2.

A paper will be published in *The Petroleum Engineer* in the very near future, giving full details of the proposed new correlation.

Prof. KRAMERS:

I should like to thank Prof. DANCKWERTS and Dr. SJENITZER for their valuable contributions. I am much surprised at the large deviations from TAYLOR's theory which have been shown by Dr. SJENITZER and I wonder what would be the reason for them.



VOL.  
8  
1958

*Second Session*

**TRANSPORT PHENOMENA IN  
HETEROGENEOUS REACTIONS**

*Chairman:* Professor Dr. D. W. VAN KREVELEN

*Rapporteur:* P. J. HOFTIJZER

VOL  
8  
195

# Einfluss des Stofftransportes auf den Verlauf heterogener Gasreaktionen

von Professor Dr. E. WICKE\*

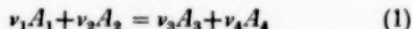
**Résumé**—L'exposé traite de l'influence de la diffusion (et de la convection) dans la couche limite hydrodynamique devant la surface extrême de la phase solide qui agit comme catalyseur ou comme agent de réaction, ainsi que de l'influence du transport de masse dans la structure poreuse des solides. Les principes fondamentaux sont élaborés et expliqués et l'importance de ces influences est démontrée à l'aide d'une série d'exemples. Ces exemples portent principalement sur la catalyse hétérogène et la combustion et gazéification du carbone.

**Zusammenfassung**—Der Beitrag befasst sich mit den Einflüssen der Diffusion (und Konvektion) in der hydrodynamischen Grenzschicht vor der äusseren Oberfläche der festen Phase, die als Katalysator oder als Reaktionspartner wirkt, sowie mit den Einflüssen des Stofftransportes im porösen Gefüge der Feststoffe. Die grundlegenden Gesetzmässigkeiten werden zusammengestellt und erläutert sowie an einer Reihe von Beispielen die Bedeutung dieser Einflüsse gezeigt. Bei den Beispielen handelt es sich vorwiegend um heterogene Katalyse und um Verbrennung und Vergasung von Kohlenstoff.

**Summary**—The paper deals with the influences of diffusion (and convection) in the hydrodynamic boundary layer around the solid phase where this solid acts as a catalyst or as a reactant. In addition the influences of mass transport in the porous structure of the solids are discussed. The general principles are listed and explained, and the importance of the influences mentioned is illustrated by means of examples. These examples mainly refer to heterogeneous catalysis as well as to combustion and gasification of carbon.

## 1. EINLEITUNG

Bei einer chemischen Reaktion, etwa von der Art:



kann man als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit die Zahl der molaren Umsätze wählen, die in der Zeiteinheit in dem zur Verfügung stehenden Reaktionsraum gemäss der Umsatzgleichung (1) ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bekanntlich abhängig von den Konzentrationen, die zur Zeit der Messung im Reaktionsraum vorliegen und von der dort herrschenden Temperatur. Diese Abhängigkeit kann formuliert werden als:

$$dn/dt = k(T) \cdot V_R \cdot f(c_1, c_2, \dots, c_m, c_n, \dots, T) \text{ [mol/sec]}. \quad (2)$$

Die Grösse  $k(T)$  ist bekannt als Geschwindigkeitskonstante.  $V_R$  bedeutet das Volumen des Reaktionsraumes. Die Funktion  $f$  hängt ab von den Konzentrationen  $c_1, c_2, \dots$  der Reaktionskomponenten sowie im allgemeinen von der Temperatur und von den Konzentrationen  $c_m, c_n, \dots$  anderer

Stoffe, die in den Reaktionsmechanismus eingreifen, ohne in der Umsatzgleichung aufzutreten (z.B. Katalysatoren). Die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentration einer Reaktionskomponente ( $i$ ) im Reaktionsraum infolge der chemischen Umsetzung ändert, ist dann:

$$dc_i/dt = \nu_i \cdot k \cdot f \text{ [mol/sec cm}^3\text{]}. \quad (3)$$

Hierin ist  $\nu_i$  für entstehende Reaktionskomponenten positiv, für verschwindende negativ zu rechnen.

Diese Ansätze gelten zunächst für homogene Reaktionen in der Gasphase oder in Lösungen, und sie setzen voraus, dass an allen Stellen des Reaktionsraumes die Konzentrationen und die Temperaturen dieselben sind. Nur dann sind die Messergebnisse für die eigentliche chemische Umsetzung zwischen den verschiedenen Molekelsorten oder Stoffarten charakteristisch. Bei Laboratoriumsversuchen lässt sich diese Voraussetzung häufig erfüllen. Die Standardmethode ist hier die statische Arbeitsweise mit konstantem und isotherm gehaltenem Reaktionsraum, in dem die Reaktionsmasse gut durchgemischt und der zeitliche Verlauf der

\* Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg.

Umsetzung einer bestimmten Füllung verfolgt wird. Schwieriger ist dies schon bei heterogenen Umsetzungen, an denen Gase und Flüssigkeiten, Gase und Festkörper oder Flüssigkeiten und feste Stoffe beteiligt sind. Hier muss der Transport der Reaktionskomponenten zu den Phasengrenzflächen oder durch sie hindurch schnell erfolgen gegenüber der chemischen Umsetzung an diesen Grenzflächen oder im Phaseninnern, damit man durch Messung des Umsatzes die chemische Reaktionsgeschwindigkeit erfasst und nicht irgendwelche Stofftransportvorgänge. Um diese Bedingungen bei Laboratoriumsmessungen wenigstens annähernd zu erfüllen, arbeitet man mit möglichst feiner Zerteilung der jeweils schwerer beweglichen Phase (feine Feststoff-Körnung, dünne Flüssigkeitslamellen) und vorzugsweise dynamisch, d.h. mit stetiger Strömung durch das Reaktionsgefäß. Die für die Auswertung zuweilen unbequeme Konzentrationsänderung in Strömungsrichtung kann dabei u.U. durch die Wahl eines kurzen Reaktionsbereiches mit nur geringem Umsatz vermieden werden. In diesem Falle sind die obigen einfachen Beziehungen ohne weiteres anwendbar; z.B. kann man analog Gl. (3):

$$\frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} = v_i k \cdot f = \frac{\Delta c_i}{V_R/G} \quad (3a)$$

setzen, wobei  $\Delta c_i$  die Konzentrationszunahme der Reaktionskomponente  $i$  beim Durchlaufen des kurzen Reaktors bedeutet, gemessen in der Phase, welche den Reaktor mit der Volumengeschwindigkeit  $G$  durchsetzt ( $V_R/G$  = Verweilzeit im leer gedachten Reaktorraum  $V_R$ ). Anstatt die Geschwindigkeitskonstante auf die Volumeneinheit des gesamten Reaktorraumes zu beziehen, wie in Gl. (2), (3) und (3a), bezieht man sie bei heterogenen Umsetzungen häufig zweckmässiger auf die Einheit der Phasengrenzfläche, an der die Umsetzung erfolgt oder auf die Mengeneinheit derjenigen Phase, in der sie als Volumenreaktion abläuft.

In technischen Reaktionsapparaten sind die Konzentrationen nur selten gleichmässig über den Reaktionsraum verteilt. Bei homogenen Umsetzungen, die verhältnismässig langsam verlaufen, kann man eine nahezu gleichmässige Verteilung durch Rühren und Umwälzen der Reaktionsmasse erzwingen (Rührkessel - Durchmischung). Bei hetero-

genen Reaktionen treten dagegen meist Konzentrationsgefälle auf, insbesondere in der Nähe der Phasengrenzflächen. In Durchflussreaktoren mit stetigem Zu- und Abfluss kommen, sobald sich in ihnen eine Hauptströmungsrichtung der Reaktionsmasse ausbildet, in dieser Richtung weitere Konzentrationsgradienten hinzu. Ausser den Konzentrationen sind in einem technischen Reaktor auch die Temperaturen, die sich nach Wärmeumsatz und Wärmetransportbedingungen einstellen, im allgemeinen ungleichmässig verteilt. Die Verhältnisse in einem solchen Reaktor entsprechen daher in der Regel nicht den Ansätzen für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie oben in Gl. (2) und (3) gegeben wurden. Ausser der in diesen Gleichungen enthaltenen chemischen Kinetik müssen hier die Transportvorgänge von Stoff und Wärme berücksichtigt werden. Die Untersuchung dieses Zusammenwirkens ist in den letzten Jahren ein wichtiges und vielfach bearbeitetes Forschungsgebiet geworden („Technische Reaktionsführung“ oder „Chemische Reaktionstechnik“), dessen Ergebnisse für die Konstruktion und den Betrieb von Reaktionsapparaten von grundlegender Bedeutung sind. Im folgenden soll von einem Teilproblem dieser i.a. sehr komplizierten Zusammenhänge die Rede sein, nämlich von den Einflüssen der Stofftransportvorgänge auf den chemischen Umsatz insbesondere bei heterogenen Gasreaktionen unter isothermen Bedingungen. Einflüsse der Wärmetransportprozesse und ungleichmässiger Temperaturverteilungen werden ja in einer Reihe anderer Beiträge zu diesem Symposium behandelt.

## 2. VERWEILZEITPROZESSE IN DURCHFLUSSREAKTOREN

Bei einer Reihe kontinuierlich und isotherm durchgeführter chemischer Umsetzungen ist der Umsetzungsgrad, bei gleichbleibenden Konzentrationen im Zulaufstrom, allein abhängig von der mittleren Verweilzeit  $V_R/G = \tau$  der Reaktionsmasse im Umsetzapparat. Erhöht man den (Volumen-) Durchsatz  $G$ , etwa um den Faktor 2, und verdoppelt ebenfalls das Volumen  $V_R$  des Reaktionsraumes, so bleibt der Umsetzungsgrad ungeändert. Man bezeichnet solche Umsetzungen

als Verweilzeitprozesse. Die wirklichen Aufenthaltszeiten verschiedener Anteile des Durchsatzes im Reaktionsapparat weichen natürlich von der mittleren Verweilzeit mehr oder weniger stark ab; je nach der Art der tatsächlichen Verweilzeitverteilung unterscheidet man verschiedene Typen von Reaktoren, wie z.B. das Strömungsrohr, den einzelnen Durchfluss-Rührkessel, die Kaskade von Rührkesseln. Notwendige Voraussetzung für Verweilzeitprozesse ist, dass bei gleicher mittlerer Verweilzeit auch die Verweilzeitverteilung dieselbe bleibt.

Zur Untersuchung der Frage, welche chemischen Umsetzungen bzw. welche Methoden ihrer Durchführung als Verweilzeitprozesse angesprochen werden können, möge zunächst eine *homogene Reaktion* ins Auge gefasst werden. Im Durchflussreaktor seien stationäre Verhältnisse eingestellt, d.h. es sollen nur räumliche, aber keine zeitlichen Konzentrationsänderungen auftreten. Die Volumengeschwindigkeit des Zulaufs sei  $G_0$ , die des Ablaufs  $G_L$ , die entsprechenden Konzentrationen einer bestimmten Reaktionskomponente seien  $c_0$  und  $c_L$ . Dann liefert die Mengenbilanz dieser Komponente für ihren sekundlichen Umsatz im Reaktor:

$$G_0 c_0 - G_L c_L = -vk \cdot \int_{V_R} f dV, \quad (4)$$

indem die konzentrationsabhängige (und eventuell auch temperaturabhängige) Funktion  $f$  der Gl. (2) und (3) über den gesamten Reaktorraum integriert wird. Aus dem Umsatz ergibt sich der Umsetzungsgrad durch Division mit dem sekundlichen Zufluss  $G_0 c_0$ :

$$\frac{c_0 - c_L \cdot G_L/G_0}{c_0} = -\frac{V_R}{G_0} \cdot \frac{vk}{V_R} \int_{V_R} \frac{f}{c_0} dV. \quad (5)$$

Das hier auftretende Verhältnis  $G_L/G_0$ , das bei nicht raumbeständigen Reaktionen bekanntlich von 1 verschieden ist, hängt nur ab von den Zulauf- und Ablaufkonzentrationen. Der erste Faktor der rechten Seite ist die (auf die Zulaufgeschwindigkeit  $G_0$  bezogene) mittlere Verweilzeit. Der zweite Faktor stellt eine über den Reaktorraum gemittelte reziproke Reaktionsdauer dar. Wenn man den Durchsatz und den Reaktionsraum im

gleichen Masse vergrößert, muss bei einem Verweilzeitprozess diese Grösse konstant bleiben. Da der Integrand  $f$  eine Funktion der Konzentrationsverteilung ist, muss sich somit diese geometrisch ähnlich mit der Vergrößerung des Reaktionsraumes ändern. In den einfachen Fällen des Strömungsrohres—bei vernachlässigbar geringer Längsdurchmischung—und des ideal durchmischten Rührkessels—ohne räumliche Konzentrationsgradienten—trifft dies zu. In diesen Modelltypen von Reaktoren verlaufen homogene isotherme Umsetzungen wirklich als Verweilzeitprozesse. In diesen beiden Fällen bleiben bei einer Vergrößerung von Reaktionsraum und Durchsatz im gleichen Verhältnis auch die Verteilung und die Absolutwerte der Verweilzeiten dieselben. Eine Umkehrung und Verallgemeinerung dieses Zusammenhanges, indem man sagt: „Wenn bei isothermen, homogenen Umsetzungen mit Vergrößerung von Durchsatz und Reaktionsraum die Verweilzeiten bzgl. Verteilung und Absolutwert dieselben bleiben, so bleiben auch die Konzentrationsverteilungen geometrisch ähnlich und die mittlere reziproke Reaktionsdauer dieselbe“, dürfte in dieser allgemeinen Form jedoch nicht zutreffen. Die Konstanz der Verweilzeitverteilung ist zwar eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingung dafür, dass eine homogene Umsetzung als Verweilzeitprozess abläuft.

Für *heterogene Umsetzungen* betrachten wir eine konkrete Anordnung: ein Strömungsrohr, gefüllt mit porösen Katalysatorkörnern oder einem selbst reagierenden, porösen Feststoff, wird durchsetzt von einem Gasstrom, der eine bestimmte reaktionsfähige Komponente mitführt. An die Stelle von Gl. (4) tritt hier die Beziehung:

$$G_0 c_0 - G_L c_L = \int_F n d\varphi, \quad (6)$$

wobei  $n$  die Stromdichte der betrachteten Reaktionskomponente zur Feststoffoberfläche hin bedeutet, an der sie sich umsetzt. Das Integral ist über die gesamte Feststoffoberfläche im Reaktionsraum zu erstrecken. Für den Umsetzungsgrad lässt sich jetzt schreiben:

$$\frac{c_0 - c_L \cdot G_L/G_0}{c_0} = \frac{V_R}{G_0} \cdot \frac{F}{V_R} \cdot \frac{1}{F} \int_F \frac{n}{c_0} d\varphi. \quad (7)$$



Wie der Faktor  $F/V_R$  zeigt, muss in diesem Falle, wenn ein Verweilzeitprozess vorliegen soll, ausser dem Reaktionsraum auch die Grösse der Feststoffoberfläche im gleichen Masse wie der Durchsatz vergrössert werden. (Diese Bedingung ist z.B. bei einer Wirbelschicht nicht einfach zu erfüllen; hierzu muss die Korngrössenverteilung geändert werden.) Ausserdem muss die über die Feststoffoberfläche gemittelte Stromdichte konstant bleiben. Handelt es sich bei diesem Transport zur Grenzfläche hin um Porendiffusion im inneren Gefüge der Körner, so wird die Stromdichte für jedes einzelne Korn bestimmt durch die Konzentrationen der Reaktionskomponenten, die an der äusseren Kornoberfläche herrschen. Bei einer eindimensional durchströmten Schicht ohne radiale Konzentrationsgradienten sind diese Konzentrationen aber eine Funktion der Eintrittskonzentrationen und des bis zu dem betreffenden Schichtquerschnitt stattgefundenen Umsatzes. (Soweit man Einflüsse der Längsdurchmischung auf die sich in Strömungsrichtung ausbildenden Konzentrationsgradienten ausser acht lassen darf.) Dasselbe gilt daher für die in jedem Schichtquerschnitt vorhandene Stromdichte  $n$ . Deren Mittelwert über die ganze Schicht ist somit eine Funktion der Eintrittskonzentrationen und des gesamten Umsatzes. Der Umsatz selbst ist dann nach Gl. (7) nur abhängig von den Eintrittskonzentrationen und der Verweilzeit, d.h. es liegt eine Verweilzeitreaktion vor. — Heterogene Umsetzungen mit Kornschüttungen, die isotherm in Strömungsrohren durchgeführt werden, sind daher dann Verweilzeitprozesse, wenn die mittlere Konzentration der Gasströmung in jedem Schichtquerschnitt unmittelbar an die äusseren Kornoberflächen herangetragen wird und Einflüsse der Längsdurchmischung vernachlässigbar sind.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn sich vor den äusseren Kornoberflächen Konzentrationsgradienten ausbilden und damit die Diffusion durch die hydrodynamischen Grenzschichten Einfluss auf die Stromdichten  $n$  gewinnt. Die Stromdichte ist dann nicht nur von den über den Querschnitt gemittelten Konzentrationen abhängig, sondern ausserdem noch von der Strömungsgeschwindigkeit, welche über die Dicke der Diffusionsgrenzschichten unmittelbar in den Transport-

mechanismus eingreift. Verdoppelt man jetzt den Durchsatz und die Schichtlänge, so erhält man wegen der geringeren Grenzschichtdicken einen höheren Umsetzungsgrad. Bei Einfluss von strömungsabhängiger Grenzschichtdiffusion hat man daher keine Verweilzeitprozesse.<sup>†</sup>

Dagegen liegt bei laminarer Strömung durch ein leeres Rohr und chemischem Umsatz an der Rohrwand bei genügender Rohrlänge stets ein Verweilzeitprozess vor, auch wenn hier die Gasraumdiffusion geschwindigkeitsbestimmend wird; denn im laminaren Fall ist die effektive Dicke der Diffusionsgrenzschicht, abgesehen von Anlaufvorgängen am Rohreinlauf, unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

### 3. REAKTIONSZONENLANGE UND STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT

Mit dem Verweilzeitproblem hängt die Frage zusammen, wie lang eine eindimensional durchströmte Reaktionszone sein muss, um einen bestimmten Umsetzungsgrad des in sie eintretenden Stoffstromes zu erreichen, und wie sich die Länge dieser Zone mit steigendem Durchsatz ändert. Wählt man als Norm für den Fortschritt der Umsetzung den Bruchteil  $1/e$ , so handelt es sich bei dieser Zonenlänge um eine „Abklinglänge“  $A$  (Abklingkonstante  $1/A$ ); sie ist identisch mit dem bekannten Begriff der „Länge einer Übertragungseinheit“. Die Bezeichnung „Abklinglänge“ ist einer grundlegenden Veröffentlichung von C. WAGNER aus dem Jahre 1945 entnommen („Über den Umsatz an Höchstleistungskatalysatoren“)[1] die leider verhältnismässig unbekannt geblieben ist und welcher der Gedankengang des vorliegenden Abschnitts im wesentlichen folgt.

Zwei konkrete Beispiele sollen betrachtet werden: ein gasdurchströmtes, leeres Rohr mit

<sup>†</sup> Im Zusammenhang mit der oben für homogene Reaktionen gezogenen Schlussfolgerung ist nachstehendes Beispiel interessant: Eine Katalysatorschicht sei zunächst so aktiv, dass die Grenzschichtdiffusion merklichen Einfluss auf den Umsatz ausübt; später werde sie inaktiv, so dass die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und eventuell Porendiffusion für den Umsatz allein massgebend sind. Im zweiten Falle liegt ein Verweilzeitprozess vor, im ersten nicht, die Verweilzeitverteilungen sind aber in beiden Fällen dieselben.

Reaktion an der Wand und eine gasdurchströmte Körnerschicht mit Reaktion an der Kornfüllung. Wenn die Geschwindigkeit der chemischen Grenzflächenreaktion für den Fortschritt des Umsatzes massgebend ist, eventuell verzögert durch den Diffusionswiderstand im porösen Gefüge des Feststoffes, nimmt die Abklinglänge in beiden Reaktortypen mit steigendem Durchsatz annähernd linear zu; es liegen, bis auf Einflüsse der Längsdurchmischung, Verweilzeitprozesse vor. Bei Umsetzungen, die nicht nach erster Ordnung oder nicht raumbeständig verlaufen, ändert sich die Abklinglänge ausserdem mit der Zusammensetzung des Stoffstromes, der in die betreffende Reaktionszone eintritt, d.h. mit fortschreitender Umsetzung.

Ist dagegen die Diffusion im freien Gasraum geschwindigkeitsbestimmend, so spielen die Art des Reaktors — leeres Rohr oder Körnerschicht — und der Charakter der Strömung eine wesentliche Rolle. Zunächst möge das *Beispiel des leeren Rohres* betrachtet werden. In einem Rohrabschnitt der Länge  $dx$  beträgt der sekundliche Umsatz :

$$-d(Gc) = \pi D \cdot D_m \cdot \frac{c}{\delta} \cdot dx. \quad (8)$$

Hierin bedeutet  $Gc$  die dem Rohrabschnitt in der Zeiteinheit zufließende Molzahl der gasförmigen Reaktionskomponente,  $c$  den entsprechenden Mittelwert der Konzentration über den Rohrquerschnitt,  $D$  ist der Rohrdurchmesser,  $D_m$  der für den Transport zur Rohrwand hin massgebende (molekulare) Diffusionskoeffizient,  $\delta$  die effektive Diffusionsschichtdicke. Die Zunahme des Umsetzungsgrades in dem betrachteten Rohrabschnitt ist dann :

$$-\frac{d(Gc)}{Gc} = \frac{\pi D D_m}{G\delta} \cdot dx = \frac{dx}{A}, \quad (8a)$$

wobei  $A$  die oben eingeführte Abklinglänge darstellt. Bei nicht raumbeständigen Umsetzungen ist für die Volumengeschwindigkeit  $G$  ein über die Reaktionszone  $A$  gemittelter Wert einzusetzen, welcher von der Zusammensetzung des in sie eintretenden Stoffstromes abhängt. Führt man in Gl. (8a) die REYNOLDS'sche Zahl

$$Re = \frac{G}{\pi D^2/4} \cdot \frac{D}{\nu}$$

ein, so folgt :

$$\frac{A}{D} = \frac{Re}{4} \cdot \frac{\delta}{D} \cdot \frac{\nu}{D_m}. \quad (10)$$

Im *laminaren Fall* kann die effektive Diffusionsschichtdicke längs des Reaktors annähernd als konstant angenommen werden, abgesehen von den Anlaufvorgängen der radialen Geschwindigkeits- und Konzentrationsverteilung am Reaktoreinlauf. Die Abklinglänge  $A$  steigt dann nahezu linear mit dem Durchsatz. Nimmt man für  $D/\delta$  den aus dem analogen Fall der Wärmeleitung folgenden Wert 3,65 und setzt für Gase  $\nu \approx D_m$ , so ergibt sich aus Gl. (10) :

$$(A/D)_{\text{lam}} \approx 0,07 \cdot Re, \quad (11)$$

d.h. bei  $Re = 150$  ist die Abklinglänge etwa gleich dem zehnfachen Rohrdurchmesser (vgl. Abb. 1 links). Am Reaktoreinlauf gilt diese Beziehung infolge der erwähnten Anlaufvorgänge natürlich nicht.

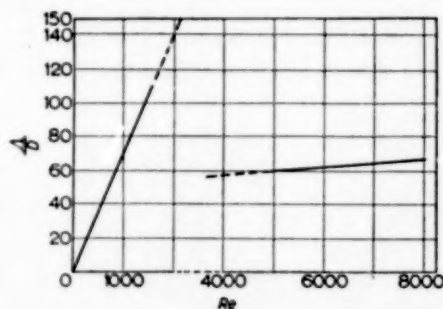


Abb. 1. Relative Abklinglänge  $A/D$  bei Wandreaktion im leeren Rohr ( $D$  = Rohrdurchmesser) als Funktion der Reynoldszahl der Gasströmung für den Fall, dass die Diffusion im freien Gasraum den chemischen Umsatz bestimmt.

Links : laminarer Bereich (Gl.10)

Rechts : turbulenter Bereich (Gl.11a).

Beim Übergang zur *turbulenten Strömung* nimmt die Diffusionsschichtdicke und mit ihr die Abklinglänge sprunghaft ab, vgl. Abb. 1 mitte. Für den Fall, dass auch bei turbulenter Strömung die Grenzschichtdiffusion noch allein geschwindigkeitsbestimmend ist, kann man zur Abschätzung von  $A$  in Gl. (10), wieder in Analogie zum Wärmeübergang bei Gasen :  $D/\delta = Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8}$

setzen. Es wird dann (mit  $\nu \approx D_m$ ) :

$$(A/D)_{\text{turb}} \approx 11 \cdot Re^{0.2} \quad (11a)$$

Bei turbulenter Strömung steigt die Abklinglänge mit wachsendem Durchsatz somit nur noch geringfügig an, wie in Abb. 1 rechts gezeichnet. In Wirklichkeit wird der Anstieg jedoch stärker sein als ihn Gl. (11a) angibt, da die turbulente Mischbewegung in Strömungsrichtung die Reaktionszone  $A$  verlängert. — Im Umschlagsgebiet, bei REYNOLDS'schen Zahlen von 2000 bis 4000, verhält sich die Abklinglänge nach Gl. (11) und (11a) etwa auf ein Drittel, wie auch aus Abb. 1 ersichtlich.

*Experimentelle Ergebnisse* für die vorstehend behandelten Fälle wurden erhalten bei der Umsetzung eines Luftstromes mit der Wand von Rohren aus graphitischer Kohle bei Temperaturen um und oberhalb 1000°C. Infolge des Stickstoffanteils der Luft ist die Reaktion nahezu raumbeständig. Die Bedingung isothermer Versuchsführung braucht hier, bei geschwindigkeitsbestimmender Gasraumdiffusion, nicht sehr streng eingehalten zu werden.

Messungen von TSCHUCHANOVA [2] ergaben die in Abb. 2 wiedergegebenen Abbrandgeschwindigkeiten

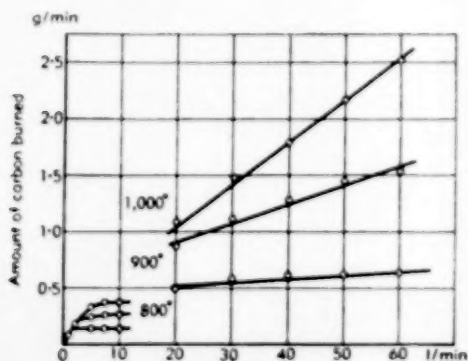


Abb. 2. Abbrandgeschwindigkeit luftdurchströmter Kohlerohre bei verschiedenen Temperaturen und Luftdurchsätzen nach TSCHUCHANOVA [2].

des Kohlekanals als Funktion des Luftdurchsatzes, in denen der Sprung beim Umschlagen des Strömungscharakters deutlich zu erkennen ist. Bei kleineren Durchsätzen steigt der Abbrand mit steigender Luftgeschwindigkeit, d.h. steigender mittlerer Sauerstoffkonzentration im Kohlekanal, an, oberhalb 5 l/min ist dann die ganze Kohlerohrlänge praktisch der vollen Eintrittskonzentration

des Sauerstoffs ausgesetzt. Von hier ab ist die Abbrandgeschwindigkeit ein Mass für den Reziprokwert  $1/\delta$  der effektiven Dicke der Diffusionsgrenzschicht. Solange man sich noch im laminaren Bereich befindet — bis 10 l/min —, bleibt sie erwartungsgemäss konstant. Allerdings zeigt die Temperaturabhängigkeit, dass der Abbrand bei diesen verhältnismässig niedrigen Temperaturen nicht nur von der Gasraumdiffusion sondern auch noch ziemlich stark von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit an der Kohlewand beeinflusst wird (scheinbare Aktivierungsenergie 13 kcal). Auch im Turbulenzbereich lassen der Verlauf und die Temperaturabhängigkeit der Messwerte diesen Einfluss deutlich erkennen. Die bei 1000°C erhaltenen Messwerte kommen aber an die Proportionalität  $1/\delta \sim Re^{0.8}$  schon recht gut heran, wie sie beim alleinigen Einfluss der Grenzschichtdiffusion zu erwarten ist.

Bei ähnlichen Versuchen von ROSSBERG [3] lag im Kohlerohr normalerweise POISEUILLE-STROMUNG vor. Abb. 3 zeigt in der unteren Kurve einige Messergebnisse bei einem Luftdruck von 208

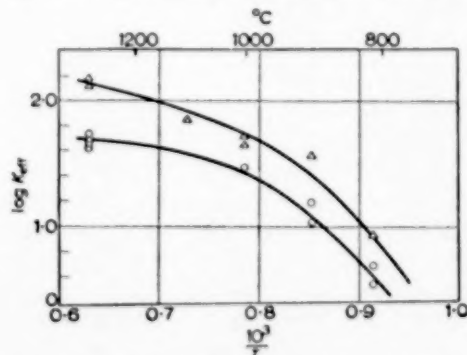


Abb. 3. Erhöhung des Sauerstoffumsatzes im luftdurchströmten Kohlerohr durch Verwirbelung der Strömung.

untere Kurve: POISEUILLE-STROMUNG

obere Kurve: Verwirbelung durch Quarzsplitter.

Torr und verschiedenen Durchsätzen in 0,83 cm weiten Kohlerohren (Verweilzeiten 2 bis  $40 \cdot 10^{-2}$  sec, Rohrlängen 2 bis 4 cm,  $Re = 12$  bis 240). Die hier aufgetragene Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  des Sauerstoffverbrauchs bezieht sich auf 1 cm<sup>2</sup> Kohlerohrwand und ist der Abklinglänge  $A$  umgekehrt proportional. Die Temperaturabhängigkeit weist wieder darauf hin, dass auch hier das

Gebiet, in dem die Grenzschichtdiffusion allein den Umsatz bestimmt, noch nicht erreicht ist. — Durch einige in das Kohlerohr eingelegte Quarzsplinter wurde nun der Gasstrom künstlich verwirbelt. Die hiermit bei einer Verweilzeit von  $2 \cdot 10^{-3}$  sec ( $Re = 250$ ) gemessenen Werte sind in Abb. 3 durch die obere Kurve dargestellt; die Geschwindigkeitskonstante ist hier zwei- bis dreimal so gross wie bei glatter Laminarströmung. Ähnliche Wirkungen wurden erzielt durch Anbringen einer Siebplatte vor dem — leeren — Kohlerohr. Dass es sich hierbei wirklich um eine Verkleinerung der effektiven Grenzschichtdicke handelt, zeigten Messungen mit zylindrischen Verdrängungskörpern aus Quarzglas im Kohlerohr, die vom Gasstrom in einem Ringspalt laminar umströmt wurden. Sie brachten eine ähnliche Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit wie die in Abb. 3 dargestellten Ergebnisse.

Für den Fall der gasdurchströmten *Körnerschicht* kann die zu Gl. (10) führende Entwicklung im Prinzip beibehalten werden. Man hat nur in Gl. (8) die Wandfläche je Einheit der Rohrlänge,  $\pi D$ , zu ersetzen durch die Berührungsfläche des Gasstroms mit der Körnerfüllung je Einheit der Schichtlänge, also  $(F/V_R) \cdot \pi D^2/4$ , wenn  $F$  die Grösse dieser Berührungsfläche im gesamten Schichtvolumen  $V_R$  bedeutet. Ausserdem pflegt man in diesem Falle die REYNOLDS'sche Zahl auf den Korndurchmesser zu beziehen, sie also durch:

$$Re = \frac{G}{\pi D^2/4} \cdot \frac{d}{v}$$

zu definieren. Damit ergibt sich für die Abklinglänge anstelle von Gl. (10) jetzt:

$$A = \frac{Re}{F/V_R} \cdot \frac{\delta}{d} \cdot \frac{v}{D_m} \quad (12)$$

Bei gleichgrossen, kugelförmigen Körnern kann man mit einer Volumenausfüllung von 60% rechnen; es wird dann:  $F/V_R = 3,6d$  und

$$\frac{A}{d} = \frac{Re}{3,6} \cdot \frac{\delta}{d} \cdot \frac{v}{D_m} \quad (12a)$$

Bei gasdurchströmten Schichten kugelförmiger Körner liegt eine Reihe von Messergebnissen bezüglich des Wärme- und Stoffübergangs zwischen

der Gasströmung und der äusseren Kornoberfläche vor [4]. Die Interpolationsformel:

$$\frac{d}{\delta} = 1,50 \cdot Re^{0,35} \quad (13)$$

gibt die Resultate verschiedener Messreihen im Gebiet zwischen etwa  $Re = 20$  und 4000 mit guter Annäherung wieder (unter der Annahme, dass für Gase  $v \approx D_m$  gesetzt werden kann). Hiermit folgt aus (12a):

$$A/d \approx 0,185 \cdot Re^{0,45} \quad (13a)$$

Diese Beziehung ist in Abb. 4 dargestellt. Bei sehr kleinen Reynoldszahlen ( $Re \leq 1$ ), wo auch in der

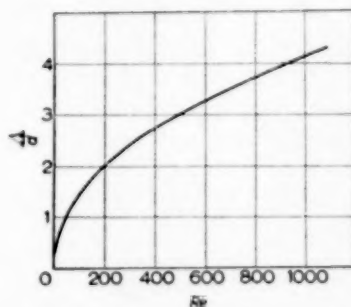


Abb. 4. Relative Abklinglänge  $A/d$  bei heterogener Reaktion in Körnerschicht als Funktion der Reynoldszahl der Gasströmung für den Fall, dass die Diffusion in den Kornzwischenräumen den chemischen Umsatz bestimmt; nach Gl. (13a). ( $d$  = Korndurchmesser).

Kugelschüttung glatte, unverwirbelte Laminarströmung vorliegt, gilt natürlich auch hier:  $A/d \sim Re$ , ähnlich wie im laminaren Fall beim leeren Rohr; dieser lineare Bereich verschwindet jedoch auf Abb. 4 in der Ordinate. Bemerkenswert an dieser Darstellung ist insbesondere, dass die Abklinglänge lediglich einige Korndurchmesser beträgt und mit steigendem Durchsatz nur verhältnismässig wenig ansteigt. Bei Umsetzungen in Kornschüttungen, welche durch die Gasraumdiffusion beherrscht werden, kann man daher die Reaktionszone durch Erhöhung der Gasgeschwindigkeit nur verhältnismässig wenig auseinanderziehen (ein Faktor 5 in der Gasgeschwindigkeit



ergibt die doppelte Abklinglänge). Das gilt sowohl für entsprechende heterogene Katalysen als auch für die technisch besonders wichtigen Fälle der Rostfeuerungen und der Oxydationszonen in Generatoren, koksbeheizten Schachtföfen und dergleichen.

#### 4. REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT UND PORENDIFFUSION

In den vorangehenden Abschnitten war von insgesamt vier Einflüssen die Rede, welche je nach den vorliegenden Bedingungen für den Umsatz einer an Feststoffen heterogen (und isotherm) verlaufenden Gasreaktion massgebend sein können: Durchsatz bzw. Verweilzeit, Geschwindigkeit der chemischen Grenzflächenreaktion, Stofftransport im porösen Gefüge des Feststoffes, Gasraumdiffusion bzw. Strömungscharakter. Für den einfachen Fall, dass die Reaktion nach erster Ordnung verläuft und in einem eindimensional durchströmten Reaktor durchgeführt wird, lässt sich das Zusammenwirken aller vier Einflüsse in übersichtlicher Weise erfassen. Bezeichnet man mit  $k_{\text{eff}}$  die effektive Geschwindigkeitskonstante je Einheit der Berührungsfläche zwischen Gasströmung und Feststoff und mit  $F/L$  die Grösse dieser Berührungsfläche je Längeneinheit des Reaktors, so gilt für den sekundlichen Umsatz in einem Reaktorabschnitt der Grösse  $dx$ , analog Gl. (8):

$$-d(Gc) = k_{\text{eff}} \cdot c \cdot \frac{F}{L} \cdot dx \quad (14)$$

(unter Vernachlässigung der Längsdurchmischung). Für den Fortschritt des Umsatzungsgrades in diesem Reaktorabschnitt folgt:

$$-\frac{d(Gc)}{Gc} = \frac{k_{\text{eff}}}{G} \cdot \frac{F}{L} \cdot dx = \frac{dx}{A}$$

woraus:

$$\frac{A}{L} = \frac{G}{F \cdot k_{\text{eff}}} \quad (15)$$

Ist die Reaktion nicht raumbeständig, so muss hier für  $G$  wieder ein Mittelwert über die Abklinglänge  $A$  verwendet werden. Die Grösse  $k_{\text{eff}}$  kann in Analogie zu einer Wärmedurchgangszahl zusam-

mengesetzt werden:

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{\delta}{D_m} + \frac{F}{V_s k_v \eta} \quad (15a)$$

Hierin bedeutet  $V_s$  das im Reaktor insgesamt enthaltene Volumen des porösen, reaktionsaktiven Feststoffes (Gerüstvolumen und Porenvolumen),  $k_v$  die Geschwindigkeitskonstante je Einheit dieses Volumens und  $\eta$  den Anteil, der hiervon für die chemische Reaktion ausgenutzt wird (Nutzungsgrad). Wird das zweite Glied der rechten Seite von (15a) klein gegen das erste, was bei verhältnismässig hohen Temperaturen eintreten kann, so ist die Gasraumdiffusion allein für den Umsatz massgebend, und Gl. (15) wird dann identisch mit Gl. (10) bzw. Gl. (12). Im umgekehrten Fall, ohne Einfluss der Gasraumdiffusion, ergibt sich mit (15a) aus Gl. (15):

$$\frac{A}{L} = \frac{G}{V_s k_v \eta} \quad (16)$$

Die rechte Seite kann als das Verhältnis einer mittleren Reaktionsdauer  $V_R/V_s k_v \eta$  zur mittleren Verweilzeit  $V_R/G$  angesehen werden; da die mittlere Reaktionsdauer vom Durchsatz unabhängig ist, stellt Gl. (16) einen Verweilzeitprozess dar. Diese Beziehung umfasst wiederum zwei Bereiche. Bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen kann  $\eta = 1$  gesetzt werden. Dann wird die gesamte innere Oberfläche des porösen Feststoffes durch die Grenzflächenreaktion gleichmässig beansprucht, und deren Geschwindigkeit ist allein massgebend für den Umsatz. Bei mittleren Temperaturen wird  $\eta < 1$  und kann im Bereich  $\eta < 1/3$  dargestellt werden durch:

$$\eta = \frac{1}{l} \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{k_v}} \quad (16a)$$

Darin bedeutet  $l$  ein Mass für die mittlere Länge des Diffusionsweges im porösen Gefüge (bei plattenförmiger Anordnung die Plattendicke, bei kugelförmigen Körnern  $1/6$  des Korndurchmessers). Mit (16a) folgt aus Gl. (16) für diesen mittleren Temperaturbereich:

$$\frac{A}{L} = \frac{G}{V_s l \cdot \sqrt{(k_v \cdot D_{\text{eff}})}} \quad (16b)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Abklinglänge



ergibt sich hier somit nur die Hälfte der Aktivierungsenergie der chemischen Grenzflächenreaktion.

Die Bedeutung der Porendiffusion für den chemischen Umsatz und die hier geltenden Gesetzmässigkeiten wurden verschiedentlich experimentell verifiziert [5]. Untersuchungen von D. W. VAN KREVELEN und Mitarbeitern erwiesen ihren zum Teil erheblichen Einfluss unter den technischen Bedingungen der Ammoniaksynthese [6], des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens [7] und der Wassergas-Konvertierung [8]. Bei Umsetzungen gasförmig-fest, der Kohleverbrennung und der  $\text{CO}_2$ -Vergasung von Kohle, klärte K. HEDDEN [9] die entsprechenden Zusammenhänge auf. Im Anschluss hieran konnte M. ROSSBERG mit der oben beschriebenen Methode der gasdurchströmten Kohlerohre die drei Temperaturbereiche des vorherrschenden Einflusses der chemischen Reaktion, der Porendiffusion und der Gasgrenzschicht-Diffusion experimentell erfassen. Abb. 5 zeigt die erhaltenen Ergebnisse im ARRHENIUS-Diagramm der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  des Sauerstoffverbrauchs. Rechts im Bild, bei Temperaturen unterhalb  $650^\circ\text{C}$ , ist  $k_{\text{eff}}$  unabhängig vom Gasdruck, Diffusionseffekte spielen keine Rolle. Die Sauerstoffkonzentration hat überall im porösen Gefüge der Rohrwand (Dicke 2 mm) denselben Wert wie in der vorbeistreichenden Gasströmung, es ist  $\eta = 1$ , und die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes ergibt den vollen Wert der Aktivierungsenergie der Grenzflächenreaktion (50 kcal). Mit steigender Temperatur sinkt die Sauerstoffkonzentration, insbesondere in der von der Gasströmung abgekehrten Seite der Rohrwand, und erreicht oberhalb  $750^\circ\text{C}$  dort praktisch den Wert 0. Der Nutzungsgrad ist dann auf  $\eta < 1/3$  abgesunken; es gelten hier die in Gl. (16b) zum Ausdruck kommenden Verhältnisse voll wirksamer Porendiffusion. Der Sauerstoffumsatz steigt mit der Temperatur nur noch entsprechend dem halben Wert der Aktivierungsenergie an und ändert sich ausserdem mit dem Gasdruck  $P$ , und zwar, da  $D_{\text{eff}} \sim 1/P$ , nach:  $k_{\text{eff}} \sim \sqrt{1/P}$  (Verdoppelung bei Druckverminderung von 208 auf 52 Torr). Oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  macht sich dann der Einfluss der Grenzschichtdiffusion bemerkbar. Die Sauerstoffkonzentration sinkt bereits vor der inneren Rohrwand ab, der Umsatz wird immer weniger tem-

peraturabhängig, und geht, wie der Diffusionskoeffizient  $D_m$ , umgekehrt proportional dem Gasdruck. Das Gebiet, in dem die Gasraumdiffusion allein den Umsatz bestimmt, konnte hier, wegen der oberhalb  $1400^\circ\text{C}$  zu hohen Abbrandgeschwindigkeiten, nicht ganz erreicht werden.

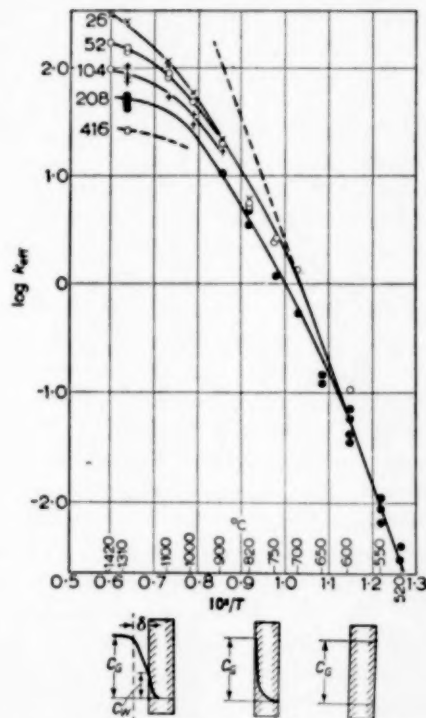


Abb. 5. Effektive Geschwindigkeitskonstante des Sauerstoffverbrauches in luftdurchströmten Kohlerohren bei verschiedenen Temperaturen und Drucken nach ROSSBERG [3].

Unten: charakteristische Konzentrationsverteilungen in den drei überstrichenen Temperaturbereichen.

Beim Übergang zu diesem Hochtemperaturgebiet sinkt der Nutzungsgrad  $\eta$  auf einen unteren Grenzwert, der i.a. zwar klein ist, aber durchaus endlich und weiterhin konstant bleibt. Dieser Grenzwert ist erreicht, wenn die Eindringtiefe der chemischen Reaktion in das poröse Gefüge nur noch in der Grössenordnung der mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln bei dem jeweils herrschenden Gasdruck liegt. Dann verläuft die Umsetzung an der äusseren Oberfläche zwischen

den Porenöffnungen und in den Poreneingängen, also an der sogenannten „rauen“ äusseren Oberfläche des Feststoffes. Diese für die Reaktion wirksame „rauhe“ Oberfläche ist um einen Faktor  $\kappa$ , der normalerweise bei etwa 3 bis 10 liegt, grösser als die Berührungsfläche ( $F$ ) mit der vorbeiziehenden Gasströmung. Für den unteren Grenzwert des Wirkungsgrades ergibt sich hiermit:

$$\eta_{\min} = \kappa \cdot F / V_s \cdot S_e$$

worin  $S_e$  die „innere“ Oberfläche des Feststoffes je Volumeneinheit des porösen Gefüges darstellt.

Die Lage der Übergangstemperaturen zwischen den drei beschriebenen Bereichen hängt natürlich weitgehend von der Art der Reaktion und von der Reaktorordnung ab, insbesondere von der Aktivierungsenergie, von den mittleren Diffusionsstrecken im porösen Feststoff, von dessen Porosität und innerer Oberfläche sowie vom Gasdruck. Doch ist das allgemeine Verhalten auch bei anderen Umsetzungen ähnlich zu erwarten wie bei der hier betrachteten Kohleverbrennung, vorausgesetzt, dass die reaktionskinetische Geschwindigkeitsgleichung (Reaktionsrichtung und Reaktionsmechanismus) im gesamten Temperaturgebiet dieselbe bleibt. Insbesondere sind die Charakteristika der Temperaturabhängigkeit in den drei Teilbereichen unabhängig von der Form der Geschwindigkeitsgleichung, z.B. von der Reaktionsordnung; dasselbe gilt für die Einflüsse des Gasdruckes und der Strömungsgeschwindigkeit im Hochtemperaturbereich. Dagegen kann im mittleren und unteren Temperaturbereich die Abhängigkeit vom Gasdruck bei komplizierterer Kinetik anders sein als in dem hier behandelten einfachen Fall erster Ordnung, insbesondere wenn vom

Gesamtdruck abhängige chemische Gleichgewichte eine Rolle spielen.

Je nach der besonderen Art des Reaktors und der Umsetzungsmethode kann überdies der eine oder andere der drei besprochenen Temperaturbereiche praktisch ausfallen. So fehlt zum Beispiel der für die Porendiffusion charakteristische Mittelbereich bei der Vergasung feinkörniger Kohle in der Schwebel. Hier sind die Diffusionswege im porösen Innern der feinen Staubkörner verhältnismässig kurz, von derselben Grössenordnung wie die Dicke der äusseren Gasgrenzschicht. Daher geht hier der Bereich, in dem die chemische Reaktionsgeschwindigkeit den Umsatz allein bestimmt, unmittelbar in den Bereich der massgebenden Gasgrenzschicht-Diffusion über. In diesem Falle liegen somit die Verhältnisse ähnlich wie bei Umsetzungen an der äusseren Oberfläche massiver Festkörper, wo man im unteren Temperaturbereich von überwiegendem „Reaktionswiderstand“, im oberen von überwiegendem „Diffusionswiderstand“ zu sprechen pflegt.

Bei einem Wirbelschicht-Kontaktverfahren sind bei kleinem Korndurchmesser auch die inneren Oberflächen der Körner verhältnismässig gering und die Gasgrenzschichten an den äusseren Kornoberflächen dünn. Für den Stofftransport liegen daher äusserst günstige Bedingungen vor, sodass dieser erst bei relativ sehr hohen Temperaturen Einfluss auf den chemischen Umsatz gewinnen könnte. Bei solchen Temperaturen sind dann aber sowohl der Mechanismus als auch die Richtung der chemischen Reaktion in der Regel ganz andere, sodass für den gewünschten Reaktionsablauf praktisch nur das untere Temperaturgebiet in Frage kommt.

(Eingetroffen: den 17 Januar 1957)

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] WAGNER, C.; *Die Chemische Technik* (Die Chemische Fabrik, Neue Folge) 1945 **18** 1.
- [2] TSCHUCHANOVA, O. A.; *J. Techn. Phys.* 1939 **9** 295.
- [3] ROSSBERG, M.; *Dissertation*, Göttingen 1955; vgl. ROSSBERG, M. und WICKE, E.; *Chem. Ing. Techn.* 1956 **28** 181.
- [4] Vgl. z.B. McADAMS, W. H.; *Heat Transmission*, S.294 f. McGraw-Hill, New York und London, 1954.
- [5] Vgl. die zusammenfassende Darstellung in *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physikal. Chem.* 1956 **60** 774, sowie WICKE, E. und BRÖTZ, W.; *Chem. Ing. Techn.* 1949 **21** 219.
- [6] BOKHOVEN, C. und VAN RAAYEN, W.; *J. Phys. Chem.* 1954 **58** 471.
- [7] MARS P. und VAN KREVELEN, D. W.; *Chem. Eng. Sci.*, Special Suppl. to Vol. 3, 1954, p. 41.
- [8] BOKHOVEN, C. und HOOFSCHAGEN, J.; *J. Chem. Phys.* 1953 **20** 159.
- [9] WICKE, E. und HEDDEN, K.; *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physikal. Chem.* 1953 **57** 636.

## NACHTRAG

Zusatz zu Gl. (3a) für nicht raumbeständige Umsetzungen: Misst man die Konzentrationszunahme  $\Delta c_i$  in der Gasphase und entstehen bei einem molaren Umsatz zusätzlich  $\Delta n$  Mole Gas, so ist für  $G$  in Gl. (3a) zu setzen:

$$G = \frac{G_0}{1 - \frac{c_{0i}}{v_i} \cdot \frac{\Delta n}{c_g}} \quad (3b)$$

mit:  $G_0$  = Volumengeschwindigkeit des anströmenden Gases;  $c_{0i}$  = Konzentration der Reaktionskomponente  $i$  anströmenden Gas;  $c_g$  = Gesamtkonzentration der Gasphase (als konstant angenommen).

Zusatz zu Gl. (8a) und Gl. (15) für nicht raumbeständige Reaktionen: Für Umsetzungen vom

Typ der Boudouard-Reaktion  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  oder der Kohlenstoffverbrennung zu  $\text{CO}$ :  $\text{O}_2 + 2\text{C} = 2\text{CO}$  ergibt sich als Mittelwert von  $G$  längs eines Schichtabschnitts  $\Delta x$ :

$$\bar{G} = G_0 \cdot \left[ 1 + \frac{c_0}{c_g} \left( 1 + \frac{\omega}{\ln(1-\omega)} \right) \right]$$

wenn  $G_0$  die Volumengeschwindigkeit bei Beginn des Schichtabschnitts,  $c_0$  die dortige Konzentration (des  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$ ) bedeutet,  $c_g$  ist die gesamte, längs  $\Delta x$  als konstant angenommene Gaskonzentration und  $\omega$  der im Schichtabschnitt  $\Delta x$  erreichte Umsetzungsgrad an  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$ .

$$\omega = \frac{G_0 c_0 - G \Delta x \cdot c_{\Delta x}}{G_0 c_0}$$

## DISKUSSION

Dr. Ir. A. KLINKENBERG:

findet es schwierig, einen bestimmten Prozess mit „Verweilzeitprozess“ zu bezeichnen, weil es sich erst bei der Vergrößerung herausstellt, ob eine solche Bezeichnung tatsächlich zutrifft. Obwohl es klar ist, dass sich bestimmte Prozesse nicht in solcher Weise vergrößern lassen, dass sie den Bedingungen eines Verweilzeitprozesses genügen, kann man in anderen Fällen, wobei man vom gleichen Zustand ausgeht, die Vergrößerung sowohl in Übereinstimmung als in Widerspruch mit den Bedingungen eines Verweilzeitprozesses durchführen. Der Name „Verweilzeitprozess“ liesse sich also besser zur Bezeichnung einer bestimmten Art des Vergrösserns anwenden.

Prof. Dr. E. WICKE:

antwortete, dass er unter „Verweilzeitprozess“ eine solche Art der Durchführung einer chemischen Umsetzung versteht, bei welcher der Umsatzgrad allein eine Funktion der dimensionslosen Kenngrösse: mittlere Verweilzeit mittlere Reaktionsdauer ist.

Dr. Ir. D. THOENES:

Auf S.65, Spalte 2, Zeile 3, steht: „Im laminaren Fall kann die effektive Diffusionsschichtdicke längst des Reaktors annähernd als konstant angenommen werden“ und auf S.69, Spalte 2, Zeile 1: „Der Umsatz geht, bei der Diffusionskoeffizient  $D_m$ , umgekehrt proportional dem Gasdruck“.

Diese beiden Feststellungen entsprechen der Formel:

$$\frac{D}{S} = \text{konst. } Re^0 \quad (1)$$

\*LÉVÊQUE, J.; *Annales des Mines* 1928 13 381.

JAKOB, M.; *Heat Transfer* 1950.

COULSON, J. M. and RICHARDSON, J. F.; *Chem. Eng.* 1956 1 168.

In der Literatur\* findet man jedoch oft:

$$\frac{D}{S} = \text{konst. } Re^{1/3} \left( \frac{V}{D_m} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Warum gibt Professor WICKE Gl. (1) den Vorzug vor Gl. (2)?

Prof. Dr. E. WICKE:

Gl. 1 gilt, wie auch im Text zum Ausdruck gebracht, für den quasistationären Zustand nach Abklingen der Anlaufprozesse; dagegen trifft Gl. (2) für instationäre Verhältnisse zu.

Prof. Ir. H. KRAMERS:

1. Warum gibt Professor WICKE den Vorzug daran, statt Stoff- und Wärmeübergangszahlen die effektive Grenzsichtdicke  $\delta$  zu verwenden? Beide Arten von Grössen sind formell und als solches gleichwertig. Jedoch suggeriert die Verwendung von  $\delta$  zugleich etwas über den Mechanismus der Übertragung und das ist nicht immer erwünscht.
2. Auf S.66 wird gesagt, dass die Abklinglänge bei zunehmenden  $Re$ -Zahlen durch axiale Mischung ansteigt. Aus meinem eigenen Vortrag folgt jedoch, dass bei gleichem Wert von  $L/D$  bei Wirkung der axialen Mischung von  $Re$  ziemlich unabhängig ist.

Prof. Dr. E. WICKE:

1. Der Gebrauch von  $\delta$  gründet sich tatsächlich auf einen persönlichen Vorzug. Nach meiner Erfahrung hat sich der Begriff „effektive Grenzsichtdicke“ pädagogisch bewährt, allerdings ist das Adjektiv „effektiv“ natürlich sehr wichtig.
2. Bei langen Reaktoren hat, wie Prof. KRAMERS angab, der Wert von  $Re$  nur einen geringen Effekt auf die axiale Mischung. Die Feststellung von Seite 66 gilt also nur für verhältnismässig kurze Reaktoren.

# Engineering aspects of the oxidation of mercaptans in caustic solutions: Reaction kinetics and design of reactor

by Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE\*

**Résumé**—Pour enlever les mercaptans présents dans des hydrocarbures, on applique souvent dans l'industrie pétrolière l'extraction à l'aide d'une solution aqueuse caustique. Les mercaptans extraits peuvent être séparés de la solution caustique de plusieurs façons. Une méthode consiste à mettre la solution en contact avec de l'air dans un réacteur à agitateur de sorte que les mercaptans sont oxydés en disulfures. Parmi les facteurs régissant cette réaction hétérogène il y en a qui se rapportent au transfert d'oxygène du gaz à la phase liquide tandis que d'autres sont associés à la réaction chimique proprement dite. La vitesse totale de réaction peut être déterminée par la vitesse du transfert physique et/ou par celle de la réaction chimique. Pour étudier la cinétique de la réaction des essais ont été faits à des conditions auxquelles cette dernière vitesse (exprimée comme la vitesse de consommation de mercaptans) était déterminative.

Ces essais ont montré qu'à des concentrations élevées de mercaptans la vitesse de la réaction chimique est indépendante de cette concentration et qu'elle varie presque proportionnellement à la consommation d'oxygène. A de basses concentrations de mercaptans c'est juste le contraire.

On peut déduire des formules pour exprimer la vitesse totale de réaction pour les différents cas qui se présentent dans l'oxydation des mercaptans.

A la base de ces formules on peut indiquer les meilleures conditions auxquelles peut se faire l'oxydation des mercaptans. Si cette oxydation est effectuée dans un réacteur à agitateur, la vitesse physique du transfert d'oxygène peut être obtenue par une corrélation déjà connue dans la littérature. De cette façon il est possible de déterminer le meilleur volume du réacteur pour le minimum d'énergie d'agitateur.

**Zusammenfassung**—Eine in der Erdölindustrie oft verwendete Methode zur Entfernung von Mercaptanen aus Kohlenwasserstoffen ist die Extraktion mittels wässriger Lauge. Die so erhaltenen Mercaptane lassen sich in verschiedener Weise von der Lauge trennen. Nach einem dieser Verfahren wird die Lauge in einem Rührwerk-Reaktor mit Luft in Berührung gebracht, wobei die Mercaptane zu Disulfiden oxydiert werden. Diese heterogene Gas-Flüssigkeit-Reaktion wird sowohl von Faktoren beherrscht, die mit der Übertragung von Sauerstoff vom Gas zur flüssigen Phase zusammenhängen, als auch von solchen, die mit der eigentlichen chemischen Reaktion verbunden sind. Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion kann durch die Geschwindigkeit des physikalischen Überganges bzw. durch die der chemischen Reaktion begrenzt werden. Unter Bedingungen, wobei letztere (ausgedrückt durch die Geschwindigkeit der Mercaptanabnahme) entscheidend war, wurde die Reaktionskinetik untersucht.

Es wurde gefunden, dass bei hohen Mercaptankonzentrationen die chemische Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Mercaptankonzentration und der Konzentration des Sauerstoffs etwa proportional ist; bei niedrigen Mercaptankonzentrationen trifft das Umgekehrte zu.

Für die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion lassen sich für die verschiedenen bei der Mercaptanoxydation auftretenden Fälle Formeln ableiten.

Diese Formeln ermöglichen es, die optimalen Bedingungen für die Mercaptanoxydation anzugeben. Findet die Reaktion in einem Reaktor mit Rührwerk statt, ergibt sich die physikalische Geschwindigkeit des Sauerstoffüberganges aus einer schon in der Literatur angegebenen Beziehung. In dieser Weise kann das optimale Reaktorvolumen bei minimaler Rührenergie ermittelt werden.

**Summary**—A method extensively employed in the petroleum industry to remove mercaptans from hydrocarbons is extraction with an aqueous caustic solution. The mercaptans thus removed can be separated from the caustic by various methods. In one of these the caustic solution is brought into contact with air in a stirred reactor, the mercaptans being oxidized to disulphides. This heterogeneous gas-liquid reaction is governed both by factors connected with the transfer of

\* Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij).



oxygen from the gas to the liquid phase and by factors associated with the actual chemical reaction. The overall reaction rate can be controlled by the physical transfer rate and (or) the rate of the chemical reaction. Under conditions in which the latter (expressed in rate of mercaptan consumption) was determinative experiments have been carried out with a view to studying the reaction kinetics.

At high mercaptan concentrations the chemical reaction rate was found to be independent of the mercaptan concentration and to vary almost proportionally with the oxygen concentration, whereas at low mercaptan concentrations the reverse was obtained.

Formulae can be derived for the overall reaction rate for the different cases occurring in the mercaptan oxidation.

On the basis of these formulae guiding principles can be set forth for the most suitable method of mercaptan oxidation. If the oxidation is effected in a stirred reactor, a correlation which is already known from the literature can be employed for the physical rate of oxygen transfer. Thus it has been found possible to determine the optimum reactor volume at minimum stirrer energy.

### INTRODUCTION

IN THE petroleum industry the elimination of objectionable sulphur compounds from light hydrocarbon fractions has long been a subject of study. Among these compounds, the mercaptans have received special attention, and various processes for their removal or conversion have been developed.

For removing the mercaptans, the petroleum fraction is treated with an aqueous solution—for instance one containing a caustic alkali—in which the mercaptans dissolve.\* By using a counter-current procedure an effective removal may be attained. The spent solvent leaving the extractor can be regenerated by oxidizing the mercaptans to disulphides, which are subsequently separated from the aqueous solution.

In direct conversion processes the extraction step is left out. Some of the latter processes consist in treating the hydrocarbon fraction with an aqueous agent and carrying out an oxidation directly in this mixture. The mercaptans are again converted into disulphides, which now remain dissolved in the hydrocarbons. These methods hence do not effect a removal of sulphur.

Both types of process referred to above, with and without an extraction step, involve the oxidation of mercaptans in an aqueous solution. No reaction takes place in the hydrocarbon phase. The oxidation of mercaptans in a caustic solution by means of atmospheric oxygen will be discussed in this paper. This reaction may be considered as an

example of a gas-liquid reaction, where physical transfer phenomena are involved besides reaction kinetical aspects. It will be shown how a process analysis can be made and data on the reaction kinetics can be determined. Together with data on the physical transfer of oxygen, an expression for the overall reaction rate can be derived and conclusions can be drawn as to the most suitable design of the reactor.

### KINETIC ANALYSIS OF THE OXIDATION PROCESS

In gas-liquid reactions, physical transport processes and chemical reactions are involved.

From the chemical reaction rate and the rate of physical transport the overall reaction rate can in principle be calculated. Prior to this calculation a description of the absorption mechanism must be given. The basis most generally used for this purpose is the two-film concept of LEWIS and WHITMAN [5, 8]. This theory postulates a stagnant layer or film in the gas and in the liquid phase. At the interface there is equilibrium between the concentrations of the oxygen in the gas and in the liquid. In the remainder of the liquid and gas the respective oxygen concentrations are considered to be uniform. If this concept is introduced, the differential equation which holds for the diffusion process combined with a chemical reaction will be:

$$D_m \frac{d^2 O}{dx^2} = \xi \quad (1)^\dagger$$

\* In a caustic solution the mercaptans are bound in the form of mercaptides.

† A list of symbols is given at the end of this article.



with the boundary conditions:

$$O = O \quad \text{for } x = 0 \quad (\text{at the interface})$$

$$O = O_L \quad \text{for } x = x_L$$

$D_m$  = diffusion coefficient.

$O$  = concentration of the diffusing and reacting oxygen.

$x$  = co-ordinate perpendicular to the interface.

$\xi$  = consumption of oxygen due to the chemical reaction.

$x_L$  = film thickness.

Since the film resistance in the gas phase can be neglected in comparison with the liquid film resistance, the concentration of oxygen at the interface  $O_i$  will be in equilibrium with the oxygen partial pressure in the gas phase. The overall rate of diffusion of oxygen,  $N_0$ , into the liquid can be obtained from:

$$N_0 = D_m \left( \frac{dO}{dx} \right)_{x=0} \quad (2)$$

If  $S$  represents the amount of interface per unit of volume, then the overall reaction rate  $R$  is given by

$$R = S \cdot N_0 \quad (3)$$

In order to solve eqs. (1) and (2), the chemical reaction rate  $\xi$  entering into the differential equation must be expressed in terms of oxygen concentration. This means that the influence of oxygen and mercaptan concentration on the reaction rate, i.e. the order of the reaction, must be determined. This determination can be achieved by studying the oxidation reaction in the aqueous phase under such conditions that the mass transfer resistance is no longer a limiting factor on the rate of oxidation. Once the order of the reaction has been determined, the overall reaction rate can be calculated from eq. (3) in terms of the chemical reaction rate and the factors involved in the physical transfer.

#### EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE REACTION

Batch experiments were carried out in a stirred reactor, in which air was passed through an alkaline solution to which pure model mercaptans had been added (Fig. 1). Most of the experiments were done

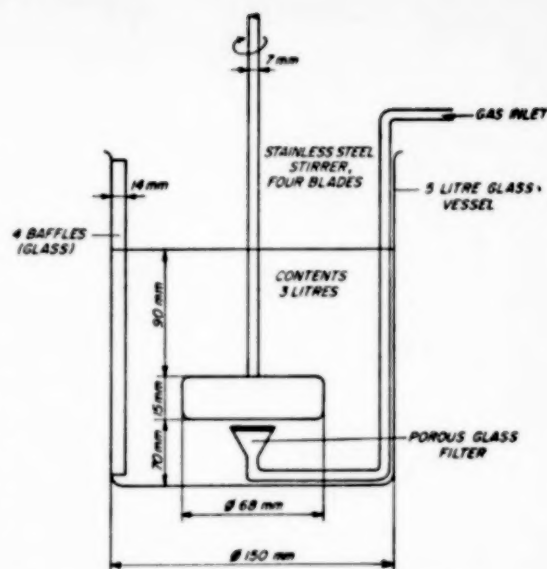
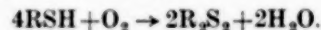


Fig. 1. Stirrer assembly for oxidation experiments on mercaptans in alkali solutions.

with *n*-butyl mercaptan, a few others with *n*-octyl and tertiary amyl mercaptans.

The main reaction is assumed according to the following overall scheme:



During the experiment samples were taken and the mercaptan concentration was measured as a function of time. In this way the rate and the order of the reaction can be determined.

In order to establish conditions under which the mass transfer resistance does not complicate the overall reaction rate three different criteria were used:

- The influence of the stirrer speed on the oxidation rate.
- The influence of the gas velocity on the oxidation rate.
- The magnitude of the oxidation rate in comparison to the transfer rate.

From Figs. 2 and 3, in which the influence of stirrer speed and gas velocity on the oxidation rate is illustrated, it may be concluded that upwards of 400 r.p.m. and at the gas throughputs applied (10 l/h) no rate determining influence of the mass transfer is to be expected.

# Engineering aspects of the oxidation of mercaptans in caustic solutions

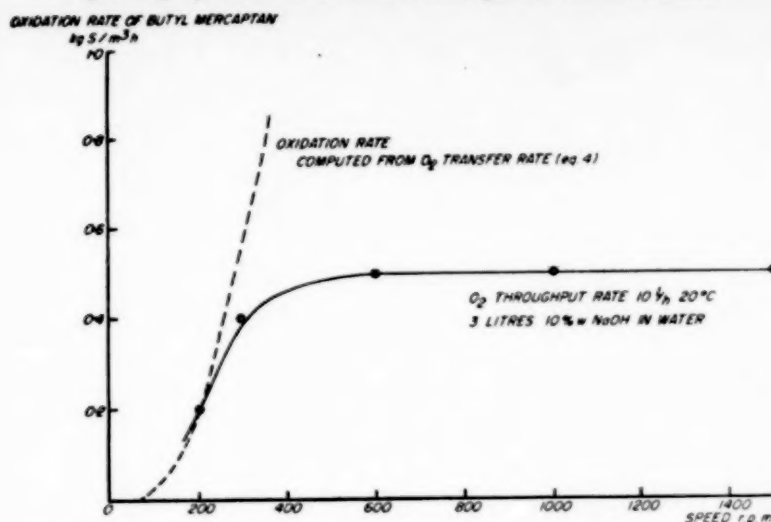


FIG. 2. Influence of stirring speed on the oxidation rate of butyl mercaptan.

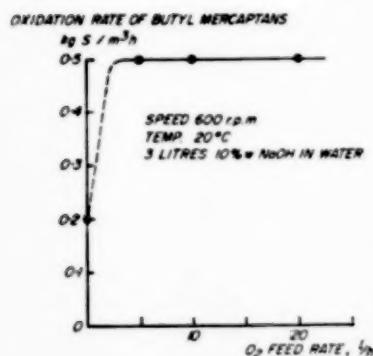


FIG. 3. Influence of  $O_2$  feed rate on the oxidation rate of butyl mercaptans.

If the mass transfer is the governing factor, the magnitude of the oxygen transfer rate may be found from an expression derived by COOPER *et al.* [1], who studied the rate of oxidation of  $Na_2SO_3$  to  $Na_2SO_4$  in a stirred reactor by means of air blowing. This reaction proceeds very quickly, the reaction rate appears to be independent of  $Na_2SO_3$  concentration.

From their measurements it follows that:

$$K_v = 4.5 \times 10^{-5} (v_g)^{2/3} \frac{P_c}{V} p_{O_2} \quad (4)$$

\* Recent experiments carried out by RUSHTON *et al.* [6] showed a somewhat less marked influence of power consumption and gas velocity on mass transfer rate.

where  $K_v$  = oxygen transfer rate in  $kmol/m^3h$ .

$v_g$  = superficial gas velocity in  $m^3/m^2h$ .

$P_c$  = power consumption of stirrer in  $W$ .

$V$  = liquid volume in reactor in  $m^3$

$p_{O_2}$  = oxygen partial pressure in gas phase in atm.

According to CALDERBANK [2] the influence of  $v_g$  and  $P_c/V$  on the transfer rate is mainly due to their effect on the specific interfacial area.

The maximum oxidation rate as permitted by the transfer rate according to eq. (4) is also plotted in Fig. 2 (dotted line). This figure clearly shows that at rotation speeds under 300 r.p.m. the oxidation rate found experimentally is governed by the transfer rate only.

As a result of these experiments a conception of the actual course of the reaction (at 600 r.p.m. and a gas rate of 10 l/h can be formed (Fig. 4A, 4B). This conception leads to the following conclusions:

(a) In the region of high mercaptan concentrations the reaction rate is independent of the mercaptan concentration and almost directly proportional to the oxygen concentration. (Fig. 4A.)

hence  $\xi = k_1 O$

† The power consumption of the stirrer can be calculated from  $P_c = 2 \rho n^3 L^5$ .

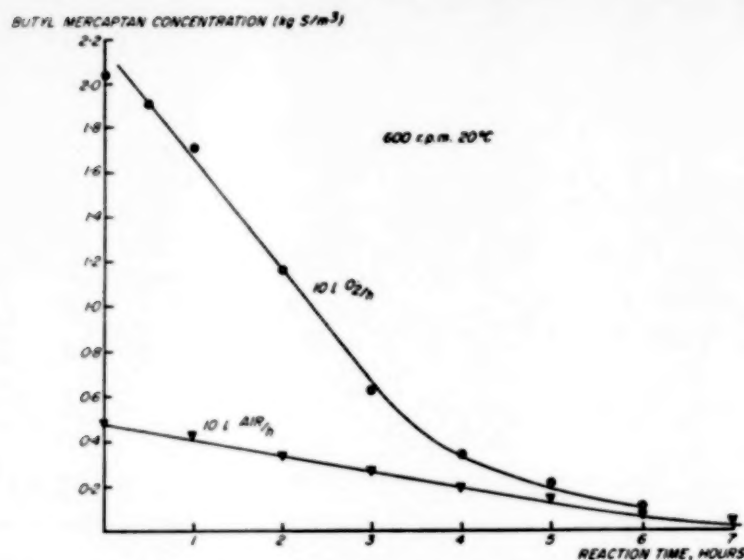


FIG. 4A. Course of oxidation reaction with pure oxygen and with atmospheric oxygen (linear scale).

(b) In the region of low mercaptan concentrations the reaction rate is directly proportional to the mercaptan concentration and independent of the oxygen concentration (Fig. 4B)  $\xi = k_2 \text{RSH}$ .

(c) The transition from "high" to "low" concentrations (i.e. from region (a) to region (b)) lies at a higher mercaptan concentration according as the oxygen concentration is higher. Roughly speaking it depends upon the ratio between the mercaptan and the oxygen concentration. In practical applications the region of "high" mercaptan concentrations in the caustic solution is mostly encountered and this case will further be elaborated.

#### THEORETICAL EXPRESSION FOR THE OVERALL REACTION RATE

Taking  $\xi = k_1 O$  a solution of eqs. (1), (2) and (3) can be obtained. This has been done by HATTA [3, 7] who derived the following expression for the overall reaction rate:

$$R = S \frac{N_1}{\sinh \varphi} \left[ \cosh \varphi - \frac{N_1}{N_1 \cosh \varphi + N_2 \sinh \varphi} \right] \quad (5)$$

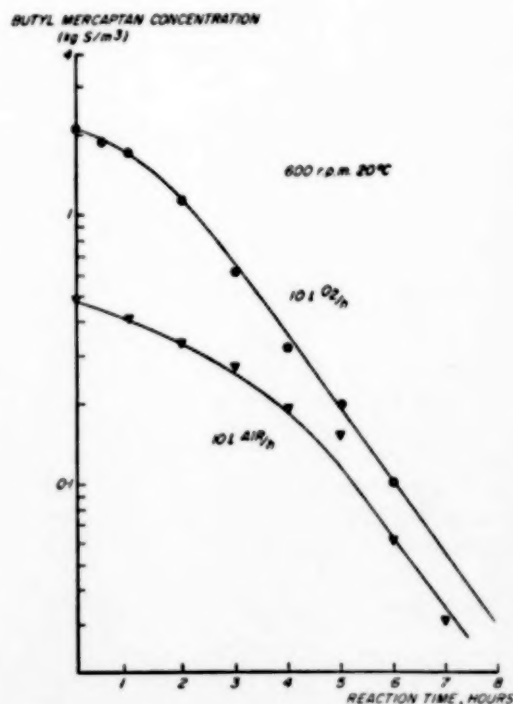


FIG. 4B. Course of oxidation reaction with pure oxygen and with atmospheric oxygen (single-log scale).

where

$$N_1 = O_i \sqrt{(k_1 D_m)} \quad \text{in kmol/m}^2\text{h}$$

$$N_2 = k_1 O_i / S \quad \text{in kmol/m}^2\text{h}$$

$$\varphi = x_L \sqrt{(k_1 / D_m)} \quad (\text{dimensionless number}).$$

Since the gas phase resistance may be neglected  $O_i$  is the concentration in equilibrium with the oxygen partial pressure. For a clear understanding of eq. (5) some extreme cases will be considered.

(a)  $\varphi \gg 1$  In this case (5) simplifies to:

$$R = SN_1 = SO_i \sqrt{(k_1 D_m)}. \quad (6)$$

The reaction takes place within the film. In the bulk of the liquid the oxygen concentration is zero. The reaction rate is proportional to the specific interfacial area  $S$ , hence will increase at increasing stirring speeds. The value of  $\varphi (= x_L \sqrt{(k_1 / D_m)})$  however will decrease at increasing stirring speeds, till eventually  $\varphi \approx 1$  and (6) no longer applies.

(b)  $\varphi \ll 1$  Eq. (5) simplifies to:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{SK_L O_i} + \frac{1}{k_1 O_i}, \text{ where } K_L = \frac{D_m}{x_L}. \quad (7)$$

In this case the overall resistance for the mass transfer combined with a chemical reaction may be considered to consist of the sum of a physical and a chemical resistance.

If  $SK_L O_i \ll k_1 O_i$  the reaction rate  $R = SK_L O_i$   
(physical transfer rate)

If  $SK_L O_i \gg k_1 O_i$  the reaction rate  $R = k_1 O_i$   
(chemical reaction rate).

## REACTOR DESIGN

In practical applications the mercaptan oxidation will be continued until a mercaptan concentration of about 0.2 kg sulphur/m<sup>3</sup> in the caustic solution has been reached. The oxidation carried out with atmospheric oxygen will then proceed according to a first order reaction in oxygen and zero order in mercaptans  $\xi = k_1 O_i$ .

As can be seen from (6) and (7) the overall reaction rate will also be proportional to the oxygen concentration  $O_i$  and be independent of the mercaptan concentration. With this knowledge certain conclusions can be drawn as to the best type of reactor for continuous processing. One of the first

points of consideration is the application of one-stage or multi-stage equipment. In this gas-liquid reaction system distinction can be made between staging of the aqueous phase and of the gas phase. Since the mercaptan concentration has no influence on the reaction rate, staging of the aqueous phase is not necessary. As regards oxygen efficiency staging of the gas phase has some benefit; however, if an excess of oxygen is used (e.g.  $3 \times$  the theoretical amount) staging is no longer worth while. Hence for technical application a one-stage stirred reactor looks most appropriate.

In the design of such a reactor, the reactor volume  $V$  and the amount of stirring energy  $P_c$  are the main variables.

If  $R$  = over-all reaction rate, the reactor volume follows from

$$V = G/R(\text{RSH}_{\text{inlet}} - \text{RSH}_{\text{outlet}}),$$

where  $G$  = throughput in m<sup>3</sup>/h.

The amount of mercaptans  $Q$  to be oxidized in a certain time will be a given quantity

$$Q = G(\text{RSH}_{\text{inlet}} - \text{RSH}_{\text{outlet}}).$$

$$\text{Hence } VR = Q \text{ is constant.} \quad (8)$$

The over-all reaction rate which results from the chemical reaction rate  $\xi$  and the physical mass transfer of oxygen, will approach  $\xi$ , if sufficient gas-liquid contacting can be achieved.

The more intimate the gas-liquid contacting, the higher will be the over-all reaction rate and therefore the smaller the required volume of the reactor. However, very intimate gas-liquid contacting requires high stirring intensities and consequently a high power consumption.

A relation between the reactor volume and the required power consumption can be derived with the aid of eq. (8), if an adequate expression for the over-all reaction rate  $R$  in terms of the power consumption can be formulated. The expression for  $R$  as given by eq. (5) can be applied in principle. In order to see if one of the simplified formulae (6) or (7) may be used, the order of magnitude of  $\varphi$  must be determined

$$\varphi = x_L \sqrt{\frac{k_1}{D_m}}.$$

On the basis of a chemical reaction rate of 3 kg sulphur/m<sup>3</sup>h ( $= \frac{3}{32}$  kmol sulphur/m<sup>3</sup>h) and an oxygen concentration  $O_i = 10^{-3}$  kmol/m<sup>3</sup>, the value of  $k_1$  proves to be 25 h<sup>-1</sup>.

The diffusivity  $D_m$  is about  $3.5 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/h (at 20°C). The value of the film thickness can approximately be calculated from data on mass transfer of particles dispersed in a liquid system, with a known interfacial area [4]. Under normal stirring conditions and for particles of about 1 mm diameter, the film thickness  $x_L = 10^{-1}$  to  $10^{-2}$  mm. The value of  $\varphi$  then proves to be 0.03–0.3.

As  $\varphi \ll 1$  eq. (7) can be applied:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{SK_L O_i} + \frac{1}{k_1 O_i} \quad (7)$$

For the physical mass transfer  $SK_L O_i$ , it will be assumed that the influence of power consumption and superficial gas velocity on this transfer will be the same as has been found by COOPER *et al.* [1] in his experiments on the oxidation of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Hence

$$SK_L O_i \propto \frac{P_c}{V} v_g^{2/3} P_{O_i} \quad (4a)$$

In geometrical scaling the cross sectional area of the reactor is proportional to  $V^{2/3}$ , hence  $v_g \cdot V^{2/3}$  is proportional to the total gas flow rate (in m<sup>3</sup>/h). This rate will be a certain number of times (e.g. 3 ×) the theoretical amount, hence will be proportional to the amount of mercaptans to be oxidized  $Q$ :

$$v_g V^{2/3} \propto Q.$$

The physical mass transfer will then be equal to:

$$SK_L O_i = C_1 (P_c/V) Q^{2/3} V^{-4/9}$$

$C_1$  = a constant including the oxygen partial pressure. Substitution in (7) and multiplication by  $1/V$  gives:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{k_1 O_i V} + \frac{V^{4/9}}{C_1 P_c Q^{2/3}} \quad (9)$$

Eq. (9) gives a relation between the power consumption  $P_c$  of the stirrer and the volume of the reactor  $V$ , for a certain required oxidation  $Q$ .

REQUIRED POWER INPUT OF STIRRER IN DIMENSIONLESS FORM  $\frac{P_c C_1 (k_1 O_i)^{4/9}}{Q^{7/9}}$

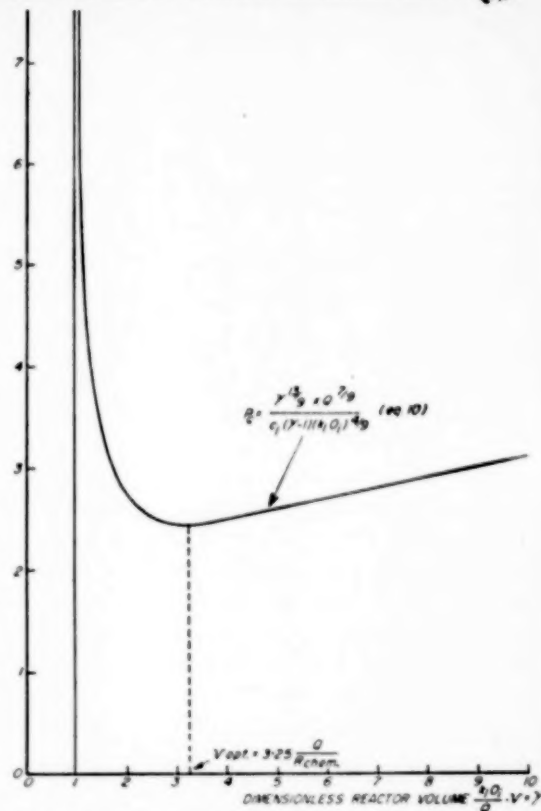


FIG. 5. Optimum reactor design required power input of stirrer against reactor volume (expressed dimensionlessly).

From (9) it follows that:

$$P_c = \frac{k_1 O_i V^{13/9}}{C_1 \left( \frac{k_1 O_i V}{Q} - 1 \right) Q^{2/3}} = \frac{\gamma^{13/9} Q^{7/9}}{C_1 (\gamma - 1) [k_1 O_i]^{4/9}} \quad (10)$$

where  $\gamma = k_1 O_i V / Q$  (dimensionless).

This equation, which has been plotted in Fig. 5, gives the relation between the dimensionless energy input and reactor volume. The quantities  $Q$  and  $k_1 O_i$  can be considered for a given case as constant.

For  $\gamma = 13/4$ , the required power consumption is a minimum. This optimum case gives for  $V$ :

$$V_{opt} = 3.25 \frac{Q}{k_1 O_i} \quad (11)$$



The power consumption required follows from (10)

$$P_c = 2.45 \frac{Q^{2/3}}{C_1(k_1 O_i)^{1/3}} \quad (12)$$

or

$$\frac{P_c}{V} = 0.75 \frac{k_1 O_i}{C_1 Q^{2/3}}$$

The physical mass transfer then turns out to be 0.45 times the chemical reaction rate:

$$SK_L O_i = 0.45 k_1 O_i$$

From eqs. (11) and (12) the main design variables (reactor volume and stirrer energy) are found. The other variables may be chosen more or

less arbitrarily. The height of the reactor will in general be taken to be a certain number of times the vessel diameter.

At higher values of the height/diameter ratio higher values for the superficial velocity  $v_g$  will be obtained. This will result in improved mass transfer, as the physical transfer rate is proportional to  $v_g^{2/3}$ . An upper limit for  $v_g$  will be given by the phenomenon of "loading", which can be expected at  $v_g$  values of 30–100 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h.

*Acknowledgement*—The author expresses his thanks to the management of the Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam for permission to publish the foregoing paper.

(Received: 10 January 1957)

## NOTATION

$D_m$ = diffusion coefficient	m <sup>2</sup> /h
$G$ = throughput	m <sup>3</sup> /h
$K_L$ = mass transfer rate	m/h
$K_v$ = absorption rate	kmol/m <sup>3</sup> h
$k$ = reaction constant	h <sup>-1</sup>
$L$ = stirrer length	m
$N$ = overall diffusion rate	kmol/m <sup>2</sup> h
$n$ = stirrer speed (revolutions per sec)	sec <sup>-1</sup>
$O_i$ = oxygen concentration at interface	kmol/m <sup>3</sup>
$P_c$ = power consumption of stirrer	W
$p_{O_2}$ = oxygen partial pressure	atm.
$Q$ = amount of mercaptans to be oxidized per unit of time	kmol/h
$R$ = overall reaction rate	kmol/m <sup>2</sup> h
$S$ = specific interfacial area	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
$V$ = reactor volume	m <sup>3</sup>
$v_g$ = superficial gas velocity	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
$x$ = co-ordinate	m
$x_L$ = film thickness	m
$\gamma$ = dimensionless number	$(k_1 O_i V/Q)$
$\xi$ = chemical reaction rate, consumption of oxygen	kmol/m <sup>2</sup> h
$\rho$ = density	kg/m <sup>3</sup>
$\varphi$ = dimensionless number	$(= x_L \sqrt{(k_1/D_m)})$

## REFERENCES

- [1] COOPER, C. M., FERNSTROM, G. A. and MILLER, S. A.; *Ind. Eng. Chem.* 1944 **36** 504.
- [2] CALDERBANK, P. H.; *Brit. Chem. Eng.* 1956 **1** 267.
- [3] HATTA, S.; *Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* 1932 **10** 119.
- [4] HIXSON, A. W. and BAUM, S. J.; *Ind. Eng. Chem.* 1941 **33** 478; 1942 **34** 120, 194.
- [5] LEWIS, W. K. and WHITMAN, W. G.; *Ind. Eng. Chem.* 1924 **16** 1215.
- [6] RUSHTON, J. H., GALLAGHER, J. B. and OLDSHUE, J. Y.; *Chem. Eng. Prog.* 1956 **52** 319.
- [7] SHERWOOD, T. K. and PIGFORD, R. L.; *Absorption and Extraction*, 2nd ed., pp. 324–328. New York, 1952.
- [8] WHITMAN, W. G.; *Chem. Met. Eng.* 1923 **24** 146.

## DISCUSSION

Dr. Ir. A. KLINKENBERG:

drew attention to the agreement between pore diffusion and film diffusion.

In addition, he considered the derivation of formulas (5) and (7) in the preprint insufficiently clear.

Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE:

elucidated his derivation. If  $\varphi < 1$  the rate of diffusion through the film and the chemical reaction rate can be put equal<sup>\*</sup>:

$$R = \frac{SD_m}{X_L}(O_i - O) = k_1 O_L$$

From this formula (7) follows by elimination of  $O_L$ . Formula (5) is derived in the same way.

Ir. R. A. T. O. NYSING:

1. On page 75 of your paper you state that COOPER *et al.* determined their relation for the power consumption in an absorption process which is accompanied by a fast chemical reaction. I wonder, therefore, if in this process it really is the physical mass transfer that was measured, as you assumed on page 78 of your paper.
2. What is the reason why you based your calculations on a chemical reaction rate of 3 kg S/m<sup>2</sup>h, since it appears from Figs. 2 and 4 that the maximum oxidation rate is about 0.5 kg S/m<sup>2</sup>h?

Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE:

1. In the experiments of COOPER and co-workers the chemical reaction rate was high as compared with the physical mass transfer rate, however, not so high that the dimensionless parameter  $\varphi$  was still smaller than one, so that eq. (7) on page 77 of my paper holds. As long as  $SK_L \ll k_1$  then indeed the physical mass transfer rate is measured.

That these assumptions are true is confirmed by the agreement in the order of magnitude of the mass transfer rate in our and COOPER's experiments.

<sup>\*</sup> See also D. W. v. KREVELEN and P. J. HOFTIJZER; *Rec. Trav. Chim.* 1948 **67** 563.

2. The material systems in industrial processes are different from those in the laboratory experiments. This is the reason why different values are found for the reaction rate.

Drs. TH. N. ZWIETERING:

1. When repeating COOPER's calculations a different coefficient was found in formula (4) than stated by Dr. VAN DE VUSSE.
2. In formula (9)  $Q$  refers to quantities of sulphur converted, the remaining terms referring to quantities of oxygen dissolved.
3. The minimum value of energy consumption is found because a certain excess of oxygen had been chosen beforehand. This excess practically means a very low gas velocity, much lower than that in COOPER's experiments. In technical-scale processes it is sometimes more advantageous to have a higher gas flow rate, so that the stirrer energy can be lower. The minimum in the stirrer energy as a function of the gas flow rate is then eliminated.

Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE:

1. COOPER and co-workers carried out various series of experiments with different types of stirrers. The constant of formula (4) has been adapted as well as possible to the stirrer used in my own experiments.
2. In formula (9) all terms refer to the rate of conversion of mercaptans.
3. I agree that when the gas rate is introduced as an extra variable the solution of the problem will be different. In the technical problem described in the paper, however, the situation chosen is indeed the most advantageous from an energy point of view.

Dipl. Ing. H. HESKY:

Why did you use the stagnant film theory in your paper instead of the penetration theory, which is to be preferred?

Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE:

I do not agree that the penetration theory is to be preferred under all circumstances. For the problem studied I prefer the film theory, also because the formulae derived with the aid of the penetration theory are complicated and difficult to apply.

# Absorption of CO<sub>2</sub> in carbonate bicarbonate buffer solutions in a wetted wall column

by Ir. R. A. T. O. NYSING and Professor Ir. H. KRAMERS\*

**Résumé**—La vitesse d'absorption de CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KHCO<sub>3</sub> a été mesurée dans une colonne à paroi mouillée. Les conditions physiques et chimiques ont été choisies telles que la théorie simple de la pénétration par diffusion accompagnée d'une réaction irréversible de premier ordre peut être appliquée. En comparant les résultats expérimentaux avec la théorie, on a pu arriver à des conclusions concernant la solubilité physique de CO<sub>2</sub> dans ces solutions et la vitesse de réaction en présence d'ions de Na et K.

**Zusammenfassung**—Die Geschwindigkeit, mit der die CO<sub>2</sub>-Absorption von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>- und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KHCO<sub>3</sub>-Lösungen vor sich geht, wurde in einer Kolonne mit strömenden Flüssigkeitsfilmen gemessen. Die physikalischen und chemischen Bedingungen wurden so gewählt, dass die einfache Theorie der Penetration durch Diffusion, von einer nichtumkehrbaren Reaktion 1. Ordnung begleitet, zutrifft. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Theorie führte zu Schlussfolgerungen betr. die physikalische Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in diesen Lösungen und die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Natrium- oder Kaliumionen.

**Summary**—The rate of absorption of CO<sub>2</sub> by solutions of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> and of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KHCO<sub>3</sub> has been measured in a wetted wall column. The physical and chemical conditions have been chosen in such a way that the simple theory of penetration by diffusion accompanied by an irreversible first-order reaction may be applied.

From a comparison between the experimental results and the theory conclusions have been drawn with regard to the physical solubility of CO<sub>2</sub> in these solutions and to the reaction velocity in the presence of sodium or potassium ions.

## 1. INTRODUCTION

RECENTLY, it has been shown by several authors [1, 2] that the rate of physical absorption of a pure gas in a wetted wall column may under certain conditions be described by means of the theory of penetration of solute into a semi-infinite stagnant liquid. This paper deals with similar experiments where the physical absorption is complicated by the fact that the absorbed gas reacts chemically with a compound which is present in the liquid phase.

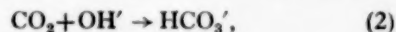
In the present investigation CO<sub>2</sub> has been chosen as the gas to be absorbed into buffer solutions of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions. Similar experiments have been performed by KENNEDY [3] in a rotating drum apparatus; the conditions of his investigation were different from those reported here.

In these buffer solutions the OH<sup>-</sup> ion concentration is given by the relation:

$$(\text{OH}') = \frac{K_w (\text{CO}_3^{2-})}{K_{s2} (\text{HCO}_3^-)} \quad (1)$$

Eq. (1) is valid for very dilute solutions; for concentrated solutions concentrations should be replaced by activities.

On absorption of CO<sub>2</sub> the diffusion of this gas in the liquid phase is accompanied by the reaction:

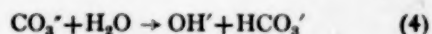


which is practically irreversible for pH values greater than 10. The much slower side reaction:



is only of relative importance in solutions of pH < 8 [4, 5].

The OH<sup>-</sup> ions consumed in reaction (2) have to be formed according to the equilibrium relation (1). The reaction involved:



\* Laboratorium voor Fysische Technologie, Technische Hogeschool, Delft, Netherlands.

is much faster than reaction (2) and therefore the rate of  $\text{CO}_2$  removal by reaction with  $\text{OH}^-$  ions is only determined by the rate of reaction (2).

If in the course of the reaction (2) the concentrations of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$  change relatively little, their values may be taken to be constant. In that case reaction (2) may be regarded as an irreversible pseudo first-order reaction with the kinetic formula:

$$-d(\text{CO}_2)/dt = k_r(\text{OH}^-)(\text{CO}_2) = k(\text{CO}_2) \quad (5)$$

The penetration of a solute gas  $A$  by diffusion accompanied by a first-order irreversible reaction to form a reaction product  $C$  has been treated by DANCKWERTS [6]. A semi-infinite stagnant liquid ( $0 < x < +\infty$ ) initially contains neither  $A$  nor  $C$ . At  $t = 0$  the concentration of  $A$  at the boundary  $x = 0$  is raised from 0 to the value  $c^*$ , the saturation concentration of  $A$  in the liquid in equilibrium with the pressure of  $A$  at the boundary. Under these conditions and under the following additional assumptions:

- (a) reaction product  $C$  not volatile,
- (b) constant diffusivity  $D_m$ ,
- (c) no heat effect,

the concentration of  $A$  as a function of  $x$  and  $t$  is given by:

$$\frac{(A)M_A}{c^*} = \frac{1}{2} \exp\left(-x \sqrt{\frac{k}{D_m}}\right) \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{(tD_m)}} - \sqrt{(kt)}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(x \sqrt{\frac{k}{D_m}}\right) \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{(tD_m)}} + \sqrt{(kt)}\right) \quad (7)$$

The rate of transfer through a unit area of the gas-liquid interface follows from differentiation of (7):

$$\begin{aligned} \Phi_m'' &= -D_m M_A \left( \frac{\partial(A)}{\partial x} \right)_{x=0} \\ &= c^* \sqrt{(D_m k)} \left( \text{erf} \sqrt{(kt)} + \frac{e^{-kt}}{\sqrt{(\pi kt)}} \right) \quad (8) \end{aligned}$$

The amount of gas absorbed per unit area after a contact time  $t$  is given by:

$$m(\tau) = \int_0^\tau \Phi_m'' dt =$$

$$c^* \sqrt{(D_m \tau)} \left[ \left( \sqrt{(k\tau)} + \frac{1}{2\sqrt{(k\tau)}} \right) \text{erf} \sqrt{(k\tau)} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-k\tau} \right] \quad (9)$$

Eq. (9) may be used for the evaluation of  $c^*$  and  $k$  from gas absorption experiments, and the values of these quantities may be compared with those obtained in other ways. It is necessary, however, that the experimental conditions are such that the assumptions leading to eq. (9) are valid. The requirements for this are discussed in the next two sections.

## 2. CHARACTERISTICS OF THE FALLING FILM

In an absorber consisting of a laminar falling film one measures the total rate of gas absorbed by the wet surface,  $\Phi_m$ . For a film flowing along the inner wall of a cylindrical tube with a constant surface velocity  $v_s$ , the amount of surface created per unit time is equal to  $\pi d' v_s$ , where  $d'$  is the diameter of the cylindrical liquid surface. If to each unit surface created the penetration theory is applied, the total absorption rate is given by:

$$\Phi_m = \pi d' v_s m(\tau). \quad (10)$$

For the contact time  $\tau$  we have:

$$\tau = h/v_s, \quad (11)$$

where  $h$  is the height of the film. For laminar flow  $v_s$  is given by the relationship:

$$v_s = \frac{2}{3} (g/3\nu)^{1/3} (L/\pi d)^{2/3}. \quad (12)$$

With eq. (10) correct values of  $m(\tau)$  can only be deduced from absorption rate measurements if the theory of penetration into a stagnant medium is applicable to the laminar falling film, and if its flow characteristics are such that eqs. (11) and (12) may be used. In this respect four points have to be discussed.

### (a) Depth of penetration

The velocity distribution in a laminar falling film is half-parabolic. JOHNSTONE and PIGFORD [7] have calculated the penetration of a solute gas for such a velocity profile; his result may be simplified to the case of penetration into a stagnant liquid if the depth of penetration remains sufficiently small with respect to the film thickness. In the present

experiments the conditions were such that at 10 times the longest contact time used there would be a difference of only 4% between the exact theory and the simple penetration theory for physical absorption. In the case where a first-order irreversible reaction accompanies the diffusion the depth of penetration is smaller than for physical absorption alone under the same circumstances.

#### (b) Ripples

Under certain flow conditions ripples appear at the surface of a laminar falling film. They cause an increase in the absorption rate as a consequence of the enlargement of the surface, and of eddies in the liquid near the surface. Neither the penetration theory, nor eqs. (10) and (12) would apply in such a situation. In order to prevent rippling usually a surface active agent is added to the liquid. In these experiments a small amount of "Lubrol-W" was added to the solution. By separate experiments with physical absorption it was verified that the presence of Lubrol in the concentration used caused no measurable additional resistance to absorption.

#### (c) Entrance effect

If the liquid is fed through a slit to the wetted wall, the velocity profile passes from a full parabola to a half parabola. The equilibrium surface velocity  $v_s$ , represented in eq. (12) is reached only after some distance downstream the slit. From separate model experiments performed by LYNN [1] it was deduced that for the present investigation the distance needed for 90% approach of  $v_s$  was about 0.2 cm. This would mean a correction of the order of 0.1 cm in the film height; this is an order of magnitude less than the correction needed for the end effect.

#### (d) End effect

Some distance above the point where the film hits the level of the liquid in the receiver a narrow band of ripples may be observed. In general this distance depends on the flow rate and on the kind and concentration of the surface active agent. Under the experimental conditions, where the flow rate and the Lubrol concentration were kept constant, the height of this end effect remained constant at about 2 cm. The liquid surface below

the ripples as well as the surface of the liquid in the receiver (the area of which is kept small) is very "old" with respect to the lifetime  $\tau$  of the falling film, so that their contribution to absorption is relatively very small [1].

The influence of the end effect has been investigated with physical absorption of CO<sub>2</sub> into water under the same conditions as of the later experiments with buffer solutions. The liquid flow rate was kept constant and only the film height  $h$  was varied. From eqs. (9), (10) and (11) it was to be expected that for physical absorption:

$$\Phi_m \sim \sqrt{h}. \quad (13)$$

The results of these experiments are shown in Fig. 1, where  $\Phi_m^2$  has been plotted against  $h$ . A precise linear relationship is observed, but the absorption rate is seen to become zero for a certain positive value of  $h$ ,  $\Delta h = 2.0$  cm. From these

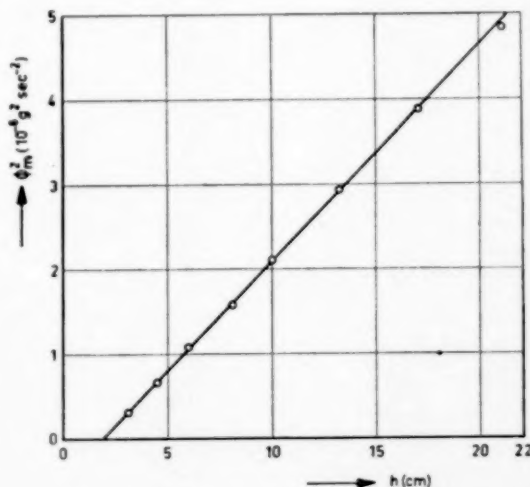


FIG. 1. Rate of absorption of CO<sub>2</sub> in water at 20°C as a function of film height,  $p_{\text{CO}_2} = 760$  mm Hg,  $L = \text{cm}^3/\text{sec}$ .

experiments it was concluded that agreement between theory and experimental results will be obtained if the total film height is corrected for the end effect; this amounts to the replacement of eq. (11) by:

$$\tau = \frac{h - \Delta h}{v_s}. \quad (11a)$$



### 3. SELECTION OF THE CONDITIONS FOR CHEMICAL REACTION

Eq. (9) has been derived under the assumption that the  $\text{OH}'$ -ion concentration remains constant during the absorption process. This can be achieved only approximately since for each reacting  $\text{CO}_2$  molecule two  $\text{HCO}_3'$  ions are produced and one  $\text{CO}_3''$  ion disappears. An estimate of the resulting change in  $\text{OH}'$  concentration,  $\Delta(\text{OH}')$ , at the interface can be made by assuming that during the contact time  $\tau$   $\text{CO}_2$  at the saturation concentration reacts with the buffer and that no diffusion of  $\text{CO}_3''$  and  $\text{HCO}_3'$  takes place. For the small changes of the latter concentrations we then have:

$$\Delta(\text{HCO}_3') \cong 2(\text{CO}_2)^*(\text{OH}')k_r\tau \quad (14)$$

and

$$\Delta(\text{CO}_3'') \cong -1(\text{CO}_2)^*(\text{OH}')k_r\tau \quad (15)$$

By substitution of eq. (1) one gets for the relative change in  $\text{OH}'$  concentration:

$$\frac{\Delta(\text{OH}')}{(\text{OH}')} \cong -\frac{(\text{CO}_2)^*k_r\tau K_w/K_{z_2}}{(\text{HCO}_3')} \left[ 1 + 2\frac{(\text{CO}_3'')}{(\text{HCO}_3')} \right]. \quad (16)$$

A small ratio of  $\Delta(\text{OH}')/(\text{OH}')$ , i.e. a large buffer capacity, can be obtained under the following conditions:

- A small partial pressure of  $\text{CO}_2$  resulting in a low value of  $(\text{CO}_2)^*$ . In the experiments this pressure was maintained at 15.0 cm Hg. For the rest only water vapour was present in the gas with a pressure of 2–3 cm Hg depending on the temperature.
- A small contact time. Values between 0.1 and 0.8 sec were used by varying the height of the falling film between 4 and 27 cm at a constant film surface velocity of about 32 cm/sec.
- A low temperature. At increasing temperature the solubility of  $\text{CO}_2$  diminishes, but this is outweighed by an increase of the reaction velocity constant  $k_r$  and of the equilibrium constant  $K_w/K_{z_2}$ . The measurements were performed between 20 and 30°C.
- A high  $\text{HCO}_3'$  concentration. As an additional advantage the solubility of  $\text{CO}_2$  decreases as the amount of electrolyte in the water is in-

creased. Values between 0.3 and 0.6 mole/l were used.

(e) A not too high ratio  $(\text{CO}_3'')/(\text{HCO}_3')$ . In this investigation ratios of 0.5, 1 and 2 were used.

For 20°C and the most unfavourable conditions regarding (b), (d) and (e), and taking:

$$k_r \cong 5000 \text{ l/mole sec}$$

$$K_w/K_{z_2} \cong 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$(\text{CO}_2)^* \cong 10^{-2} \text{ mole/l (solubility in water at 15 cm Hg),}$$

the ratio  $\Delta(\text{OH}')/(\text{OH}')$  according to eq. (16) is found to be 0.11. It has to be noted that eq. (16) gives an upper limit of this ratio at the gas/liquid interface. Its actual value will be lower because of the decreased solubility of  $\text{CO}_2$  and because of the fact that  $\text{HCO}_3'$  and  $\text{CO}_3''$  ions have to be supplied and removed respectively by diffusion. The average value of  $\Delta(\text{OH}')/(\text{OH}')$  over the reaction zone will be several times smaller.

### 4. EXPERIMENTAL DETAILS

The absorber is schematically represented by Fig. 2. The film is introduced to the wetted wall through an annular slit of about the same width (0.4 mm) as the thickness of the falling film used. The film is ending in an annular liquid pool with a small surface area; its level can be adjusted by means of an overflow.

The absorption experiments had to be performed under well-defined conditions of (low) pressure and temperature. By special measures the pressure in the absorber could be kept constant within 0.02 mm Hg. The absorber and the essential auxiliary equipment were surrounded by water jackets of which the temperature was controlled to within 0.1°C.

The absorbing solution was fed by gravity from a reservoir placed 5 m higher than the absorber. Initial to a series of runs it was thoroughly degassed in order to prevent a build-up of inert gas in the absorber during the measurements. Before entering the absorber the feed passed through a rotameter and a preheater.

The  $\text{CO}_2$  gas (99.8% pure, the balance being water vapour) was supplied from a pressure cylin-

der. It was saturated with water vapour at the experimental temperature before it was fed into the reactor.

The measurement of the absorption rate  $\Phi_m$  consisted of the determination of the rate of decrease of the CO<sub>2</sub> volume in the absorber system at constant temperature and pressure. This was done by means of a calibrated glass tube the bottom inlet of which was attached to the gas outlet of the reactor and in which soap bubbles could be generated with a "Teepol" solution. Before a run more CO<sub>2</sub> was introduced into the absorber than

Thanks to the several precautions taken the repeatability of this measurement was very good, within  $\frac{1}{2}\%$ .

Apart from this determination, during a run the following data were recorded: liquid feed rate, gas and liquid temperatures, pressure, total height of the falling film. The height of inactive bottom part of the film,  $\Delta h$ , could be estimated visually.

The conditions under which the experiments were performed have been indicated in section 2.

## 5. RESULTS OF THE EXPERIMENTS

One run consisted of the measurement of the total rate of absorption  $\Phi_m$  as a function of the height of the film under otherwise constant conditions. By using eqs. (10), (11a) and (12) a relation was then obtained between  $m(\tau)$  and  $\tau$ .

For the purpose of comparison of the latter results with the theory, the theoretical value of  $m(\tau)/c^*\sqrt{(D_m\tau)}$  according to eq. (9) was plotted against  $k\tau$  on a double logarithmic scale. This relationship is shown in Fig. 3. Similarly for each

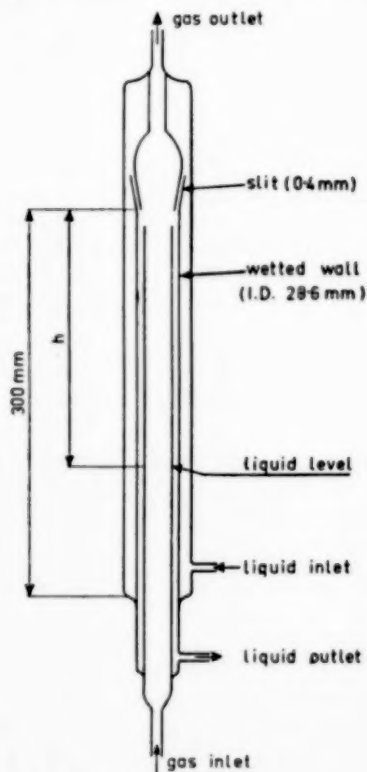


FIG. 2. Sketch of falling film absorber.

could be absorbed; the amount not absorbed then left the reactor through the calibrated tube which was noticeable by the rise of soap bubbles in it. A measurement of the absorption rate consisted of shutting off the CO<sub>2</sub> inlet to the absorber and determining the velocity at which a soap bubble moved downwards in the calibrated tube as a consequence of absorption by the liquid in the reactor.

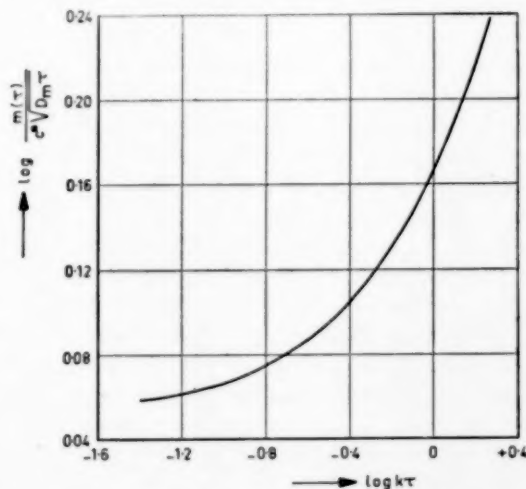


FIG. 3. Graphical representation of eq. (9).

experimental run the values of  $m(\tau)/\sqrt{\tau}$  were plotted against the corresponding values of  $\tau$ , so that for each set of conditions a curve was obtained on an equally double logarithmic plot. As an example three such curves have been given in Fig. 4.

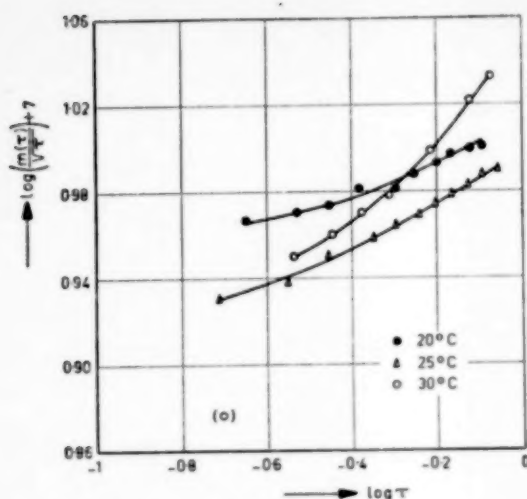


FIG. 4. Some of the experimental results for  $\text{CO}_2$  absorption in  $\text{Na}^+$  buffer solutions, runs Nos. 5, 7 and 8.

Since the theory leading to eq. (9) may be applied to these measurements, the experimental curves  $m(\tau)/\sqrt{\tau}$  vs.  $\tau$  have to coincide with parts of the theoretical curve of Fig. 3. From the vertical and horizontal shifts to be applied to the curves in Fig. 4 in order to achieve the best fit with the theoretical curve, the values of  $c^*\sqrt{D_m}$  and of  $k$  can be deduced. As a consequence of the slope and the curvature of the theoretical curve, the values of  $c^*\sqrt{D_m}$  are much more accurate than those of  $k$ ; the precision obtained for these quantities is estimated to be  $\pm 2\%$  and  $\pm 8\%$  respectively.

The values of  $k$  and  $c^*\sqrt{D_m}$  obtained in this way have been collected in Table 1. In this Table, the result of absorption of  $\text{CO}_2$  in pure water has been included. This process may be regarded as an absorption without chemical reaction; the value of  $c^*\sqrt{D_m}$  has been derived from measurements similar to those represented in Fig. 1.

For a further discussion  $c^*$  has been calculated from the  $c^*\sqrt{D_m}$  values found for chemical absorption at  $20^\circ\text{C}$ . Since the solubility of  $\text{CO}_2$  in pure water is well known, the diffusivity of  $\text{CO}_2$  in water at  $20^\circ\text{C}$  could be calculated from the physical absorption experiment. Then the value of  $D_m$  in the buffer solution was estimated by correcting for the viscosity according to the approximate relationship:

$$D_m\mu = \text{constant at constant temperature.} \quad (17)$$

Table 1. Summary of results

$p_{\text{CO}_2} = 15.0 \text{ cm Hg}$

Run	Solu- tion	$(\text{CO}_2'')$ $(\text{HCO}_3')$	$(\text{CO}_2'')$ (mole/l)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	$k =$ $k_r(\text{OH}')$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	$c^*\sqrt{D_m}$ $10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{sec}^{1/2}}$
1	water	—	0	20	0	1.38
2	Na-	0.5	0.30	20	0.27	0.86
3	buffer	1.0	0.30	20	0.56	0.97
4	solution	1.0	0.40	20	0.54	0.88
5	"	1.0	0.50	20	0.56	0.79
6	"	2.0	0.60	20	1.06	0.77
7	"	1.0	0.50	25	0.80	0.73
8	"	1.0	0.50	30	1.40	0.70
9	K-	0.5	0.30	20	0.36	1.01
10	buffer	1.0	0.30	20	0.74	1.10
11	solution	1.0	0.40	20	0.74	1.01
12	"	1.0	0.50	20	0.72	0.94
13	"	2.0	0.60	20	1.43	0.94

By using these corrected diffusivities the saturation concentrations  $c^*$  of  $\text{CO}_2$  in the buffer solutions at a pressure of 15 cm Hg could be calculated. The resulting values of  $c^*$ , which are somewhat less reliable than those of  $c^*\sqrt{D_m}$  because of eq. (17), have been collected in Table 2.

Table 2. Physical solubility of  $\text{CO}_2$  in buffer solutions at  $t = 20^\circ\text{C}$  and  $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ cm Hg}$

Run No.	$\mu$ ( $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )	$D_m(\text{corr.})$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )	$c^*$ ( $10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ )	$I$ (mole/l)
1	0.0100	1.64	3.42	0
2	0.0132	1.24	2.44	1.5
3	0.0122	1.34	2.65	1.2
4	0.0130	1.26	2.48	1.6
5	0.0140	1.17	2.31	2.0
6	0.0140	1.17	2.25	2.1
9	0.0117	1.40	2.70	1.5
10	0.0113	1.45	2.89	1.2
11	0.0117	1.40	2.69	1.6
12	0.0121	1.36	2.55	2.0
13	0.0120	1.37	2.54	2.1

## 6. DISCUSSION OF THE RESULTS

**Saturation concentration**—The solubility of a non-reacting gas in aqueous salt solutions at a

given temperature is frequently represented by the formula [8, 9]:

$$\log \frac{c^*}{c_w^*} = -k_s I, \quad (18)$$

where  $I$  represents the total ionic strength of the solution ( $= \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ ) and where  $c^*$  and  $c_w^*$  are the solubilities in the solution and in pure water respectively.

VAN KREVELEN and HOFTIJZER [9] have shown that for a number of solutions the coefficient  $k_s$  may be considered to be the sum of a number of independent increments,  $i$ , characteristic of the positive and negative ions present and of the dissolved gas:

$$k_s = i_+ + i_- + i_g. \quad (19)$$

Extending this theory to the buffer solutions used  $i_-$  would in principle depend on the ratio  $(\text{CO}_3^{*})/(\text{HCO}_3')$ . It appears that the contribution  $i_-$  for

and the corresponding calculated values of  $I$  the relationship (18) could be checked. The result is represented in Fig. 5 which shows a good agreement with the theoretical equation. It appears that  $c^*$  is relatively more decreased by Na ions than by K ions; this is in agreement with the experience on the solubility of gases in Na- and K-salt solutions.

From the lines drawn in Fig. 5 the values of  $k_s$  are found to be 0.088 and 0.063 l/mole for Na- and K- buffer solutions respectively. The corresponding values according to the data presented by VAN KREVELEN and HOFTIJZER are 0.10 and 0.08 l/mole. In his experiments, KENNEDY [3] also found somewhat greater solubilities than predicted. Nevertheless, it appears that on this basis a fairly reliable estimate can be made of the physical solubility of a gas in a liquid containing electrolytes which react with the gas; this solu-

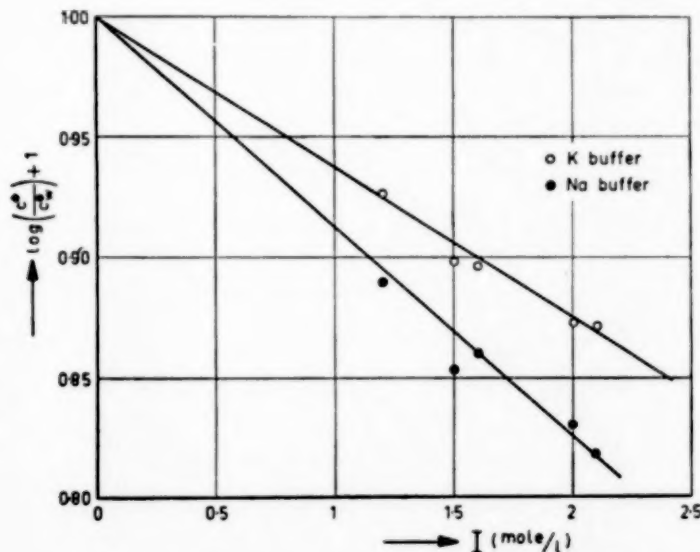


Fig. 5. Relationship between solubility and ionic strength; eq. (18).

CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> and HCO<sub>3</sub>' ions is small compared with the contribution  $i_+$  for the Na or K ions. Since, moreover, the  $i_-$  values for CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> and HCO<sub>3</sub>' are probably not much different,  $k_s$  may be regarded to be constant if the ratio  $(\text{CO}_3^{*})/(\text{HCO}_3')$  changes from  $\frac{1}{2}$  to 2.

With the values for  $c^*$  at 20°C given in Table 2

bility can, of course, not be determined by means of equilibrium measurements.

**Reaction velocity**—From the 20°C results in Table 1 it appears that the "first-order reaction velocity constant"  $k$  is independent of the ionic strength and proportional to the ratio  $(\text{CO}_3^{*})/(\text{HCO}_3')$ . Thus it would seem that the assumption

of a pseudo first-order reaction made in section 1 was justified.

Further it appears that the values of  $k$  for the K- buffer solutions are about 40% higher than the corresponding values for the Na- buffers. This is only partly explained by a difference in the value of  $k$ . In measurements on  $\text{CO}_2$  absorption in liquid jets of KOH and NaOH solutions, we found that for KOH  $k$  was only about 15% higher than for NaOH. Thus it seems that the equilibrium constant  $K_w/K_{z_2}$  in eq. (1) is greater in the presence of K ions than of Na ions under the same conditions.

The results at different temperatures for a constant value of the ionic strength  $I$  and ratio  $(\text{CO}_3^{2-})/(\text{HCO}_3^-)$ , (runs 5, 7, 8), indicate that  $k$  increases with temperature. This is a result of an increase in both  $k$  and  $K_w/K_{z_2}$ . The experimental value of  $k$  at 25°C agrees with the results published by DANCKWERTS and KENNEDY [3].

It is possible to calculate theoretical values for  $k$  from the known values of  $k$  and  $K_w/K_{z_2}$  at infinite dilution [5, 10]. These calculated  $k$  values have been collected in Table 3 together with the experimental values. It appears that  $k_{\text{exper}} < k_{\text{calc}}$  in particular for the Na- buffers. Liquid jet absorption measurements have shown that  $k$  increases with the ionic strength. This is confirmed in a recent article by PINSENT, PEARSON and ROUGHTON [5]. As a consequence the difference between  $k_{\text{exper}}$  and  $k_{\text{calc}}$  would still become greater. It

Table 3. Comparison of experimental  $k$  values with values calculated from data at infinite dilution

Run No.	Solution	Temp. (°C)	$k_{\text{calc.}}$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_{\text{exper.}}$ (sec <sup>-1</sup> )
2	Na-	20	0.43	0.27
3	buffer	20	0.86	0.56
4	solution	20	0.86	0.54
5	"	20	0.86	0.56
6	"	20	1.71	1.06
7	"	25	1.79	0.80
8	"	30	3.6	1.4
9	K-	20	0.43	0.36
10	buffer	20	0.86	0.74
11	solution	20	0.86	0.74
12	"	20	0.86	0.72
13	"	20	1.71	1.43

has therefore to be concluded that the equilibrium constant  $K_w/K_{z_2}$  diminishes with increasing ionic strength. Thus the observed fact that  $k$  is independent of ionic strength must be regarded as a fortuitous coincidence.

**Acknowledgement**—The experimental assistance of F. C. J. BRANDT, J. B. N. J. THREEWES and J. N. C. VAN GEEL is gratefully acknowledged.

Received: 22 December 1956

# NOTATION

( $A$ ) = concentration (mole/cm<sup>3</sup>), sometimes (mole/l)  
 $c_i$  = ion concentration (gram ion/l)  
 $c^*$  = saturation concentration of gas in solution (g/cm<sup>3</sup>)  
 $c_w^*$  = saturation concentration of gas in water (g/cm<sup>3</sup>)  
 $d$  = inner diameter wetted tube (cm)  
 $d'$  = inner diameter of cylindrical film surface (cm)  
 $D_m$  = coefficient of diffusion (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $g$  = acceleration by gravity (cm/sec<sup>2</sup>)  
 $h$  = height of liquid film (cm)  
 $\Delta h$  = height of the end effect (cm)  
 $k$  = pseudo first-order reaction velocity constant (sec<sup>-1</sup>)  
 $k_2$  = second-order reaction velocity constant (l mol<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>)  
 $K_w$  = ionization constant of water

$K_{z_2}$  = second ionization constant of carbonic acid  
 $L$  = liquid feed rate (cm<sup>3</sup>/sec)  
 $M$  = molecular weight (g/mole)  
 $m(\tau)$  = amount of gas absorbed per unit area after contact time  $\tau$  (g/cm<sup>2</sup>)  
 $t$  = time (sec)  
 $v_s$  = surface velocity of falling film (cm/sec)  
 $x$  = co-ordinate (cm)  
 $Z_i$  = ion valency  
 $\nu$  = kinematic viscosity (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $\mu$  = dynamic viscosity (g cm<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>)  
 $\rho$  = density (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\tau$  = contact time (sec)  
 $\Phi_m''$  = rate of absorption per unit area (g cm<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>)  
 $\Phi_m$  = rate of absorption (g sec<sup>-1</sup>)



# REFERENCES

- [1] LYNN, S., STRAATMEIER, J. R. and KRAMERS, H.; *Chem. Eng. Sci.* 1955 **4** 49.
- [2] EMMERT, R. E. and PIGFORD, R. L.; *Chem. Eng. Prog.* 1954 **50** 87.
- [3] KENNEDY, A. M.; *Ph.D. Thesis*, Cambridge 1954; DANCKWERTS, P. V. and KENNEDY, A. M.; *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 1954 **32** S 54.
- [4] PINSENT, B. R. W. and ROUGHTON, F. J. W.; *Trans. Faraday Soc.* 1951 **47** 263.
- [5] PINSENT, B. R. W., PEARSON, L. and ROUGHTON, F. J. W.; *Trans. Faraday Soc.* 1956 **52** 1512.
- [6] DANCKWERTS, P. V.; *Trans. Faraday Soc.* 1950 **46** 300.
- [7] JOHNSTONE, H. F. and PIGFORD, R. L.; *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1941 **37** 95.
- [8] LONG, F. A. and MCDEVIT, W. F.; *Chem. Rev.* 1952 **51** 119.
- [9] VAN KREVELEN, D. W. and HOFTIJZER, P. J.; *Chim. Ind., XXI<sup>em</sup> Congrès Int. Chim. Ind.* 1948, p. 168.
- [10] ROBINSON, R. A. and STOKES, R. H.; *Electrolyte Solutions*, p. 504. Butterworths, London, 1955.

# DISCUSSION

Ir. C. D. TEN HAVE:

It has been found that the reaction rate was much higher in K-salt solutions than in Na-salt solutions; this must be attributed to the influence of the salts present on the location of the buffer equilibrium (equilibrium constant  $K_w/K_2$ ). This may have an important effect in technical plant design. Is a similar influence to be expected with different gases?

Ir. NYSING:

The effect mentioned is due, not only to an influence of the nature of the salts present on the equilibrium, but partly also to a dependence of the reaction rate constant on concentration and type of ions present.

The experiments show that at equal ion strengths the concentration of  $\text{OH}'$  ions is higher in the presence of  $\text{K}'$  ions than in the presence of  $\text{Na}'$  ions.

Hence, for all those gases that react with  $\text{OH}'$  ions we can expect the same influence as found here for  $\text{CO}_2$ .

Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE:

objected to the name of "penetration theory" for the model used by Ir. NYSING and Prof. KRAMERS to describe their experimental conditions. He suggested the name of "unsteady-state theory". The name of "penetration theory" should be restricted to the model in which turbulence penetrates as far as the liquid surface.

Prof. Ir. H. KRAMERS:

In our paper "penetration theory" means a system of simple equations, the absorption process being considered as a non-stationary diffusion in a semi-infinite medium with a constant concentration at the phase boundary as a basic condition. For the sake of convenience we also use the name of penetration theory as the diffusion is attended by chemical reaction.

VOL.  
8  
195

VOL.  
8  
1958

*Third Session*

**NON-UNIFORM CONCENTRATION  
DISTRIBUTIONS**

*Chairman:* Professor Ir. H. KRAMERS

*Rapporteur:* Ir. Th. W. WILLEMSE

VOL.  
8  
195

# The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions

by Professor P. V. DANCKWERTS\*

**Résumé**—La vitesse d'une réaction homogène dépend du nombre de fois que les molécules en réaction entrent en collision. Si le mélange de réaction est composé de deux courants entrant dans un réacteur à régime continu, ou bien de parties d'un seul courant qui diffèrent quant à leur temps de résidence dans le réacteur, la vitesse moyenne de réaction dépend en général du degré de mélange des molécules. Elle ne se laisse généralement pas prédire simplement à la base de la distribution des temps de résidence.

L'auteur discute la conception "mélange à l'échelle moléculaire", qu'il définit quantitativement, et il montre comment il peut être mesuré. Quelques exemples d'importance pratique sont donnés à titre d'illustration.

Le problème d'un traitement généralisé des vitesses de réactions homogènes pour le cas de mélanges imparfaits est discuté d'une manière tentative.

**Zusammenfassung**—Die Geschwindigkeit einer homogenen Reaktion wird von der Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekeln der Reaktionsteilnehmer bedingt. Besteht das Reaktionsgemisch aus zwei Strömen, die in einen kontinuierlichen Reaktor eintreten, oder aus früheren und späteren Teilen eines einzigen Stromes, so wird die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen von der Durchmischung der Molekeln bedingt. Sie lässt sich im allgemeinen nicht einfach aus der Verteilung der Verweilzeiten vorhersagen.

Der Begriff der „Durchmischung in molekularen Dimensionen“ wird besprochen sowie quantitativ definiert, und es wird gezeigt, wie sie gemessen werden kann. Einige für die Praxis wichtige Beispiele werden gegeben.

Die Frage einer verallgemeinerten Behandlung der Geschwindigkeiten homogener Reaktionen bei unvollständiger Mischung wird erörtert.

**Summary**—The rate of a homogeneous reaction depends on rate of encounter between reactant molecules. When the reaction mixture consists of two reactant streams flowing into a continuous reactor, or of earlier and later parts of a single stream, the average rate of reaction is in general dependent on the degree of mixing on the molecular scale. It cannot generally be predicted simply from the distribution of residence times.

The author analyses the concept of "mixing on the molecular scale", gives it a quantitative definition, and shows how it can be measured.

Some illustrations of practical interest are given.

The problem of a generalised treatment of imperfectly mixed homogeneous reactors is tentatively discussed.

ONE OF the problems involved in designing continuous-flow reactors from first principles is that of taking into account the flow-behaviour of the stream of reactant. The problem is simple if complete mixing or perfect piston-flow can be taken to represent the facts with sufficient accuracy. In other cases it is possible by various methods [1] to establish experimentally the distribution of residence-times of the material—that is, the length of time which various proportions of it spend in the reactor. In the case of a homogeneous first-order or pseudo-first-order reaction this is sufficient to

enable one to calculate the output of the reactor, since the chance of a molecule reacting then depends solely on the duration of its stay in the reactor. In the case of reactions with more complex kinetics (such as those normally encountered) the chance of a molecule reacting depends on the other molecules which it encounters during its stay, and a great deal more information would be required to predict the output of the reactor.

The problem of developing a general treatment of continuous-flow reactors for reactions other than first-order is an extremely difficult one. It would be desirable to have a design method whereby a knowledge of the kinetics of the reaction on the one

\* Imperial College of Science and Technology, London.



hand and of the hydrodynamic and diffusional behaviour of the reactant stream on the other could be combined as required to calculate the output of different types of reactors under different conditions. At the moment it is only possible to solve problems of this sort in special cases—for instance, the completely-mixed reactor in which the material is homogeneous on the molecular scale; or tubular reactors with longitudinal diffusion. At the moment there is no method whereby the history of the molecules flowing through an arbitrarily-chosen reactor can be determined and the results formulated in such a way that the output could be predicted for a reaction of known kinetics.

My purpose in this paper is merely to suggest some lines of approach to the general problem. These by no means converge to a complete solution of the type I have described.

#### SEGREGATION AND MIXING

Consider a "well-stirred" continuous tank reactor. In such a reactor a stream of fluid flows continuously through the tank, its mean residence time (i.e. quantity in tank divided by rate of throughput) being  $\tau$ . An element of fluid entering the tank is uniformly dispersed through its volume in a time much less than  $\tau$ . As is well known, the distribution of residence times in the tank is then such that a fraction  $[(1/\tau)e^{-t/\tau} dt]$  of the material passing through the tank spends in it a period of time lying between  $t$  and  $(t+dt)$ . Suppose the entering fluid is a mixture of two reactants, the reaction between them being second-order. If we wished to calculate the degree of reaction in the outflowing fluid we might assume one of two limiting circumstances:

- The incoming fluid is broken up into discrete fragments or streaks which are small compared to the tank and uniformly dispersed in it, but in which molecules entering together remain together indefinitely: one may describe this by saying that the fluid remains completely segregated.
- The inflowing material is dispersed on the molecular scale in a time much less than  $\tau$ ; the environment of any particular molecule does not tend to contain an excess of mole-

cules which entered at the same time as itself and the mixture is chemically uniform.

Although the distribution of residence times will be that of the "well-stirred reactor" in both cases, the average rate of reaction in the tank will be different. For instance, supposing the concentration of each reactant in the ingoing stream is  $C$  equivalents per unit volume and the velocity-constant is  $k$ , the average rates of reaction (equivalents per unit volume per unit time) will be respectively:

$$(a) \frac{c}{\tau} \left[ 1 - \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} \frac{e^{-t/\tau}}{1 + kct} dt \right] = \frac{c}{\tau} \left[ 1 + \frac{e^{1/kc\tau}}{kc\tau} \cdot Ei \left( -\frac{1}{kc\tau} \right) \right];$$

$$(b) \frac{c}{\tau} \left[ 1 - \frac{\sqrt{1 + 4kc\tau} - 1}{2kc\tau} \right].$$

The rate of reaction is greater in case (a) for all values of  $kc\tau$  [2].

#### EFFECT OF MIXING ON MOLECULAR SCALE

It is always possible to calculate the output of a continuous-flow homogeneous reactor on the assumption that molecules entering at the same time remain segregated, and that there is no intermixing on the molecular scale with molecules which enter earlier or later. All that is required is a knowledge of the batch kinetics and the residence-time distribution. It has been shown that for a second-order reaction and the "completely-mixed" residence-time distribution the effect of molecular mixing is to reduce the reaction-rate. A more general statement can be made. Suppose we take two portions of reaction-mixture which differ in their degree of reaction, and mix them on the molecular scale; the total rate of reaction after mixing will be less than before if the reaction is of an order greater than unity, greater than before if the order is less than unity and unchanged if the order is unity. This is proved in the Appendix for reaction-mixtures in which the rate of reaction is proportional to  $(1-f)^n$ , as would be the case for a stoichiometric mixture undergoing a reaction of

order  $n$ . It is also proved for non-stoichiometric mixtures undergoing second-order reactions. It can be concluded that mixing on the molecular scale between portions of reactant mixture which have been in the reactor for different lengths of time will render the output of the reactors less than if the material were completely segregated when the order of reaction is greater than unity, and vice versa. (In industrial practice the situation is often a great deal more complicated, as the nature of the product, or the final yield of the desired product, may depend on the presence or absence of such mixing.)

In a stirred-tank reactor the degree of segregation of the contents is probably of greatest practical interest when two separate reactant streams enter the tank. If the two reactants remained completely segregated they would be separated by sharp interfaces, which would provide the only site for the reaction. Normally, the segregation is reduced by interdiffusion of the two reactants, whereby molecules of each type migrate into an environment containing molecules of the other type, and the rate of reaction will be increased by influences tending to decrease the segregation. The rate of disappearance of segregation, of course, depends on the diffusivity and on the area of the interface or the average size of the "clumps" of the two components in the tank [3].

It is often necessary to feed a reactant  $A$  in a concentrated form, to achieve the desired average concentration in the reactor, which will be lower than in the feed because of reaction and dilution with the other reactant. Segregation of reactant  $A$  means that there will be parts of the mixture in which the concentration of  $A$  is much higher than the average, and this may lead to undesirable side-reactions. This phenomenon is noticed in organic nitrations, where the feed of concentrated nitrating acid persists for a time in the form of streaks.

A number of studies have been made of the mixing of a turbulent jet with its surrounding atmosphere [4]. The mixing takes place primarily by eddy diffusivity, whereby "clumps" of the two fluids are intermingled along the margin of the jet. Molecular diffusion then tends to reduce the segregation of the "clumps" and to even-out local variations in composition. The actual degree of

segregation may be of great importance in some applications. For instance, a solid may be precipitated by injecting one reactant solution into another; the rate of precipitation and hence the particle-size of the precipitate will be determined by the rate of reduction of segregation in the region of mixing. If it is desired to quench a gaseous reaction mixture by mixing it with cold gas, the rapidity of quenching and hence the reaction yield will depend on the rapidity with which the segregation is destroyed.

In the case of a burning jet of gas, if all or part of the oxygen required for combustion is derived from the air surrounding the jet, the length of the flame and the blow-off velocity will depend on the segregation of the two gases in the region of mixing. In the case of laminar flames (e.g. candle flames) the degree of segregation of the fuel jet is high, and burning is confined to a thin zone on the edge of the jet; if the jet is turbulent, clumps of air and fuel will intermingle, molecular diffusion will reduce the segregation of the components, and the volume in which the primary encounters between oxygen and fuel molecules can occur is much increased.

#### METHODS OF MEASURING SEGREGATION

HAWTHORNE, WEDDELL and HOTTEL [5] measured the degree of segregation in the margin of a turbulent flame by an ingenious method. Suppose a position is chosen on the margin of the flame where the *time average* composition is such that there is just sufficient air for complete combustion of the fuel. Since the mixture consists of partially-segregated clumps of fuel and air, the instantaneous composition will fluctuate, showing at one moment an excess of fuel and at the next an excess of air. If the gas at this position is sampled continuously through a cooled tube (to prevent reaction between successive increments of the sample) the sample will consist of a mixture of unreacted air and fuel in equivalent proportions together with products of combustion. If segregation of the clumps of gas were complete the sample would consist entirely of unreacted fuel and air, while if the segregation were zero the sample would be completely burnt. (There are of course some assumptions about the intrinsic speed of the reaction involved in this argument.) From the actual composition of the sample

it is possible to calculate the mean deviation from the mean composition: if a "normal" distribution of deviations is assumed, the mean square deviation can be deduced.

It is not difficult to set up a satisfactory quantitative definition of the "degree of segregation" between the two components,  $A$  and  $B$ , of a binary mixture. The average volume fraction of  $A$  is  $\bar{a}$ , and of  $B$  is  $(1-\bar{a})$ , while the values at a given point and instant are  $a$ ,  $(1-a)$ . The mean square deviation of the composition from the mean is  $\overline{(\bar{a}-a)^2}$ . The degree or intensity of segregation can now be defined as

$$I = \frac{\overline{(\bar{a}-a)^2}}{\bar{a}(1-\bar{a})}.$$

The averages may be taken over space (as over the contents of a steady-state continuous-flow reactor) or time (as in the flame-sampling method described above).  $I$  varies from zero when mixing is uniform on the molecular scale ( $a$  is the same at all points), to unity when segregation is complete ( $a = 1$  or  $0$  at every point) [3].

It should be possible to measure the intensity of segregation in a binary mixture in the following way. The two components are solutions of substances which react together with known second-order kinetics. Suppose these are fed to a continuous reactor at volumetric rates in the proportion of  $\bar{a}$  to  $(1-\bar{a})$ ; the concentrations of the reactants in the two feed solutions are  $(A)$  and  $(B)$ . If the two feeds were instantaneously mixed on the molecular scale, the initial rate,  $R_0$ , of reaction (per unit volume) would be  $k(A)(B)\bar{a}(1-\bar{a})$ . If the two fluids remained completely segregated the reaction rate would be zero. In any region of the reactor where diffusion has mixed the two fluids in a ratio of  $a$  to  $(1-a)$ , the concentrations of the two reactants will be  $a(A)$  and  $(1-a)(B)$ , and the local rate of reaction per unit volume will be  $k(A)(B)a(1-a)$ . Thus the average rate  $R$ , of reaction in the reactor will be  $k(A)(B)\overline{a(1-a)}$ .

Now

$$\overline{a(1-a)} = \overline{a + (\bar{a})^2 - 2a\bar{a} - (\bar{a}-a)^2} = \overline{a(1-\bar{a})} - \overline{(\bar{a}-a)^2}$$

so that

$$I = 1 - \frac{R}{R_0}.$$

The reaction must be sufficiently slow so that there is no great depletion of the reactants during their passage through the system, and would not be even if they were mixed immediately on the molecular scale; to put it another way, the quantities  $\ln 2/k(A)$  and  $\ln 2/k(B)$  which are the half-lives of each species of reactant when highly diluted by the other, must be much higher than the residence-time of the major part of the material in the reactor.

A similar method of measuring  $I$  depends on feeding a reactant solution and a diluent in the proportions of  $\bar{a}$  to  $(1-\bar{a})$ . The reactant solution contains two reactants which undergo a second-order reaction, their initial concentrations in the feed being  $(A)$  and  $(B)$ .

Then  $R_0 = k(A)(B)\bar{a}^2$ , and  $R = k(A)(B)\overline{a^2}$ . Since

$$\overline{(\bar{a}-a)^2} = \overline{(\bar{a})^2 - 2a\bar{a} + a^2} = \overline{a^2} - (\bar{a})^2,$$

$$I = \frac{\bar{a}}{1-\bar{a}} \left( \frac{R}{R_0} - 1 \right).$$

It is possible to define and measure in a rather similar way the segregation of a single stream of fluid passing through a system. Here we consider mixing on the molecular scale between elements of fluid which have been in the system for different lengths of time or have different "ages".

Previously, when discussing the mixing of fluids of different compositions, I have used the concept of "concentration at a point". In the present case I wish to refer to the "age of the fluid at a point". In neither case are geometrical points referred to, of course, but rather averages taken over volumes small compared to that of the system, but large enough to contain many molecules, and centred on geometrical points. The logical basis of the arguments developed here depends on a specification of the magnitude of this volume. This specification is developed later; meanwhile I shall take it for granted. The "age",  $t$ , of the fluid at a given

point and instant is the average time which has already been spent in the system by the molecules contained in the small volume specified. The average value of  $t$  for all points in the system is  $\tau$ , the mean residence-time. The degree of segregation may then conveniently be defined as

$$J = \frac{(\tau - t)^2}{\bar{\theta}^2}$$

The quantity  $(\tau - t)^2$  is of course the mean square deviation of the ages of all points in the system from the mean age,  $\tau$ . The quantity  $\bar{\theta}^2$  is defined as follows. Let  $F(t)$  be a distribution function such that a fraction  $F(t) dt$  of the molecules in the system at any instant have spent in it times between  $t$  and  $(t + dt)$ . Then

$$\bar{\theta}^2 = \int_0^\infty (\tau - t)^2 F(t) dt.$$

The value of  $\bar{\theta}^2$  can be evaluated if the residence-time distribution for the system is known. For a "well-stirred" system it has the value of  $\tau^2$ . When segregation is complete, each molecule is surrounded by other molecules of the same age; thus the fraction of "points" in the system having age  $t$  is the same as the fraction  $F(t)$  of molecules in the system having age  $t$ . Under these circumstances  $\bar{\theta}^2 = (\tau - t)^2$ , and  $J = 1$ , while if molecular mixing is complete  $t = \tau$  for every point in the system, and  $J = 0$ .

The value of  $J$  for the contents of a continuous flow system might be measured as follows. The inflowing stream of fluid contains reactants  $A$  and  $B$  which undergo second-order reaction with velocity constant  $k$ . The concentrations of the two reactants in the entering stream are both proportional to the time which has elapsed since an arbitrary starting-point  $t' = 0$ , so that these concentrations at time  $t'$  are  $(A)t'$  and  $(B)t'$  respectively. As before we assume that the reaction is so slow that all but a small fraction of reactant molecules entering the system leave without reacting. If at time  $t'$  we take a sample of material from the system it will contain a proportion of molecules which entered before  $t' = 0$ ; but as  $t'$  increases this proportion will decrease, no matter

what part of the system the sample is taken from. It will be supposed that  $t'$  is so large that the system has been thoroughly purged of material present at  $t' = 0$ .

Now a molecule which at time  $t'$  has been in the system for a length of time  $t$  must have entered the system at time  $(t' - t)$ . (In the well-purged system  $t' > t$  for virtually all molecules in the system.) Thus the average concentrations of  $A$  and  $B$  in the molecules constituting a "point" of age  $t$  will be  $(A)(t' - t)$  and  $(B)(t' - t)$  respectively, and the rate of reaction (per unit volume) at this point will be  $k(A)(B)(t' - t)^2$ . Thus the average rate of reaction,  $R$  (per unit volume), in the system as a whole at time  $t'$  is  $k(A)(B)\overline{(t' - t)^2}$  or  $k(A)(B)(\bar{t}^2 - 2t't + (t')^2)$ . From this it can be calculated that

$$\frac{dR}{d \ln t'} = t' \frac{dR}{dt'} = k(A)(B)2t'(t' - \bar{t})$$

and it follows that:

$$\bar{t}^2 = (t')^2 + \frac{1}{k(A)(B)} \left( R - \frac{dR}{d \ln t'} \right)$$

Since  $(\tau - t)^2 = \bar{t}^2 - \tau^2$ ,  $J$  can be evaluated by measuring  $R$  as a function of  $t'$ . The expression on the right-hand side of the above equation should of course be independent of  $t'$  if all the stipulated conditions are fulfilled.

#### DEFINITION OF A "POINT"

As already mentioned, the phrases "concentration at a point" and "age of fluid at a point" imply the concentration or age averaged over a region small compared to the whole system but large enough to contain many molecules. In specifying the size of this region it must be borne in mind that if it is too small a spurious appearance of segregation would result from the statistical fluctuations of composition from one point to another, even in a system completely mixed on the molecular scale. On the other hand, if the region specified is too large genuine segregation will be concealed. The size of the region specified must be compatible with the methods of measuring segregation by means of chemical reactions, as described above.



In a mixture which is not homogeneous, the regions of segregation will form streaks or "clumps". These will generally be irregular and indefinite in outline; nevertheless, by using a technique similar to that used in the statistical treatment of turbulence, it is possible to define a "scale of segregation" which is a measure of the size of the regions of inhomogeneity [3]. The specification for a "point" in the sense used here is a region large enough to contain many molecules but much smaller than the scale of segregation. If the radius of a "point" is  $r$ , the composition will then be negligibly different at points separated by distances comparable with  $r$ ; and  $r$  can be varied over a wide range without affecting the validity of the specification.

If the scale of segregation is so small as to constitute a volume containing only a few molecules the approach used above is inappropriate, and indeed the whole concept of "concentration" breaks down.

#### FAST REACTIONS

The methods of measuring segregation suggested above make use of reactions in which the fractional conversion is negligible, the reaction being used merely as an indicator of molecular mixing. Such reactions may be described as extremely slow, in the sense that the half-life of the reaction-mixture, if uniformly mixed, would be very much greater than the mean residence-time in the reactor. Thus the analysis given in this paper constitutes only the solution to a "degenerate" case of the problem of second-order reactions. However, the study of segregation is perhaps likely to be most useful in practice when applied to extremely fast reactions, such as combustion or precipitation. Under comparable hydrodynamic and diffusional conditions a very much smaller proportion of the volume of the fast reaction system will contain a molecular mixture of the several reactants; for instance, in the case of a flame a mixture of unburnt fuel and air is present only in the very thin flame-front, whereas the major part of the system contains either fuel or air, but not both. In spite of this wide difference in the configuration of fast and slow reaction-mixtures, I think that segregation studies using

slow reactions are likely to prove helpful in the design of fast reaction systems.

#### MODELS

Dimensional analysis shows that the intensity of segregation, as defined above, is determined in continuous-flow systems of given geometry only by the Reynolds and Schmidt numbers (unless there is a free liquid surface, in which case the Froude number must also be considered). Since the Schmidt number ( $\nu/D_m$ ) is a property of the fluid, there should be no difficulty in using scale models with the same fluid as on the full scale. It would be convenient to use liquid models of gaseous reaction systems, because of the wider choice of reactions in the liquid phase; unfortunately, however,  $Sc$  for liquids is in general much higher than for gases and it is unlikely that anything more than qualitative indications could be obtained from liquid models of gaseous systems.

#### APPENDIX

##### (a) Second-Order Reactions

A mixture of reactants  $A$  and  $B$  contains these initially in the concentrations  $(A)$  and  $(B)$ , where  $(B) = (A)(1+x)$ . Thus when the fraction of  $A$  reacted is  $f$ , the concentrations are  $(A)(1-f)$  and  $(A)(1-f+x)$  respectively. Consider two portions of the reaction mixture having different degrees of reaction,  $f_1$  and  $f_2$ ; the volumes of the two portions are in the ratio  $a$  to  $(1-a)$ . The rate of reaction averaged over both portions is then

$$R_1 = ka(A)^2(1-f_1)(1-f_1+x) + k(1-a)(A)^2(1-f_2)(1-f_2+x).$$

If however the two portions are mixed, the resulting concentrations of  $A$  and  $B$  are  $(A)[a(1-f_1) + (1-a)(1-f_2)]$  and  $(A)[a(1-f_1+x) + (1-a)(1-f_2+x)]$  respectively. The rate of reaction in the mixture will then be

$$R_2 = k(A)^2[a(1-f_1) + (1-a)(1-f_2)] \times [a(1-f_1+x) + (1-a)(1-f_2+x)].$$

It is easily shown that

$$R_2 = R_1 - a(1-a)(f_1-f_2)^2,$$

and since  $a$  is less than unity,  $R_2$  is less than  $R_1$ .

##### (b) Reactions of $n^{\text{th}}$ Order

A mixture of reactants in stoichiometric proportions undergoes an  $n^{\text{th}}$  order reaction. Thus if the rate at the beginning of the reaction is  $R_0$ , the rate when a fraction  $f$



# The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions

of each of the reactants has disappeared will be  $R_0(1-f)^n$ . As before, two portions with fractional reaction  $f_1$  and  $f_2$  are taken in the volumetric proportions  $a$  to  $(1-a)$ . The rates before and after mixing,  $R_1$  and  $R_2$ , are given by

$$R_1/R_0 = a(1-f_1)^n + (1-a)(1-f_2)^n,$$

$$R_2/R_0 = [a(1-f_1) + (1-a)(1-f_2)]^n.$$

If  $a$  and  $f_1$  are held constant, and the ratio

$$\frac{1-f_2}{1-f_1} = \gamma$$

is allowed to vary, both  $R_1$  and  $R_2$  may be considered functions of  $\gamma$ . It is found that

$$\frac{dR_1}{dR_2} = \frac{dR_1/d\gamma}{dR_2/d\gamma} = \left[ \frac{\gamma}{a + (1-a)\gamma} \right]^{n-1}$$

which is always  $> 0$ , since  $\gamma > 0$ ,  $a < 1$ .

When  $\gamma = 1$ ,  $R_1 = R_2$  and  $dR_1/dR_2 = 1$ . Also

$$\frac{d^2 R_1}{dR_2^2} = \frac{d}{d\gamma} \left( \frac{dR_1}{dR_2} \right) / \frac{dR_2}{d\gamma} = \frac{n-1}{n}$$

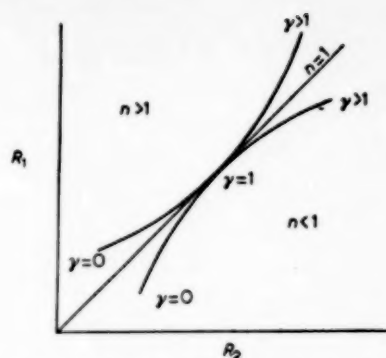


FIG. 1. Curves of  $R_1$  vs.  $R_2$  for arbitrary value of  $f$ , and  $a$ , with  $n > 1$ ,  $n = 1$  and  $n < 1$ .

$$\frac{a\gamma^{n-2}}{(1-f_1)^n(1-a)[a + (1-a)\gamma]^{2n-1}}$$

which is  $> 0$  if  $n > 1$ , and is  $< 0$  if  $n < 1$ . Also, when  $\gamma = 0$ , we have

$$R_1/R_2 = a^{1-n}$$

which is  $> 1$  if  $n > 1$ , and is  $< 1$  if  $n < 1$ . These various conditions can only be satisfied, as can be seen from the figure, if for all values of  $a$  and  $\gamma$ ,  $R_1 > R_2$  when  $n > 1$ ,  $R_1 < R_2$  when  $n < 1$ ,  $R_1 = R_2$  when  $n = 1$ .

(Received: 20 December 1956)

## NOTATION

$a$	volume fraction
$(A)$	concentration of reactant $A$ (equivs. per unit vol.)
$(B)$	concentration of reactant $B$ (equivs. per unit vol.)
$C$	concentration (equivs. per unit vol.)
$D_m$	molecular diffusivity
$Ei(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$	(tabulated)
$f$	fraction of reactant reacted
$I$	intensity of segregation in binary mixture
$J$	intensity of segregation of successive elements of fluid

$k$	reaction-velocity constant
$n$	order of reaction
$r$	radius of "point" in mixture
$R$	rate of reaction (equivs. per unit time per unit vol.)
$t$	length of time for which material has been in system
$t'$	time since start of experiment
$x$	as defined in text
$\gamma$	as defined in text
$\nu$	kinematic viscosity
$\tau$	average residence-time

A bar over a quantity represents an average taken over time or space.

## REFERENCES

- [1] DANCKWERTS, P. V.; *Chem. Eng. Sci.* 1953 **2** 1; *Ind. Chemist* 1954 (March) 102.
- [2] GILLILAND, E. R., MASON, E. A. and OLIVER, R. C.; *Ind. Eng. Chem.* 1953 **45** 1177.
- [3] DANCKWERTS, P. V.; *Appl. Sci. Res. A* 1952 **3** 279.
- [4] FORSTALL, W. and SHAPIRO, A. H.; *J. Appl. Mech.* 1950 **17** 399; BARON, T. and ALEXANDER, L. G.; *Chem. Eng. Prog.* 1951 **47** 181.
- [5] HAWTHORNE, W. R., WEDDELL, D. S. and HOTTEL, H. C.; *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, p. 266. Williams & Wilkins, Baltimore, 1949.

## Supplementary Remark by Professor P. V. DANCKWERTS

I want to elucidate the concept "concentration at a point" with the accompanying figure, in which the concentration is plotted against the radius  $R$  of the "point".

If the radius of the "point" is taken too small no concentration can be defined as a consequence of statistical fluctuations of the number of molecules in the "point". If it is taken too large the composition tends to the average value for the whole system.

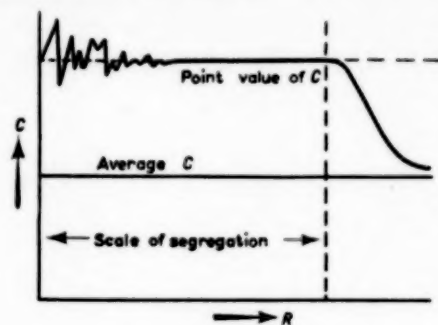


FIG. 1.

## DISCUSSION

Dipl.-Ing. Fr. HORN:

Der Autor hat gezeigt, dass es im allgemeinen nicht möglich ist, allein aus dem Verweilzeitenspektrum den Umsatz zu berechnen. Nur bei vollständiger Segregation und/oder bei Reaktionen erster Ordnung ist die Konzentration am Ausgang des Reaktors durch

$$C_s = \int_0^{\infty} C(t) \omega(t) dt$$

gegeben. Dabei bedeutet  $\omega(t)$  das Verweilzeitenspektrum und  $C(t)$  den zeitlichen Konzentrationsverlauf im diskontinuierlichen Versuch.

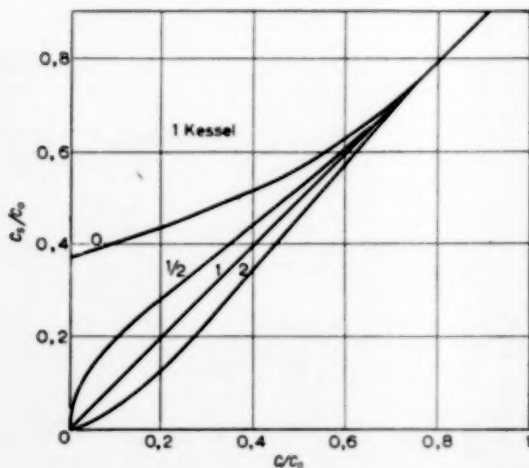


Abb. 1.

Prof. SCHOENEMANN\* hat für die Ermittlung von  $C$ , ein einfaches graphisches Verfahren angegeben. Da dieses

\*SCHOENEMANN K.; *Dechema Monogr.* 1952 21 203.

Verfahren zur Bestimmung von  $C$ , immer einfach durchgeführt werden kann, ist es von Interesse, die Grösse der Abweichung zwischen  $C$ , und der tatsächlichen Konzentration am Ausgang des Reaktors abzuschätzen, wenn es sich um eine von 1 abweichende Reaktionsordnung und um unvollständige Segregation handelt. Zu diesem Zweck bietet sich z.B. die homogene Reaktion in einer Kaskade aus mehreren gut durchmischten Kesseln an, da hier bei bekannter Reaktionskinetik sowohl die tatsächliche Konzentration  $C$  im Auslauf als auch  $C_s$  berechnet werden kann.

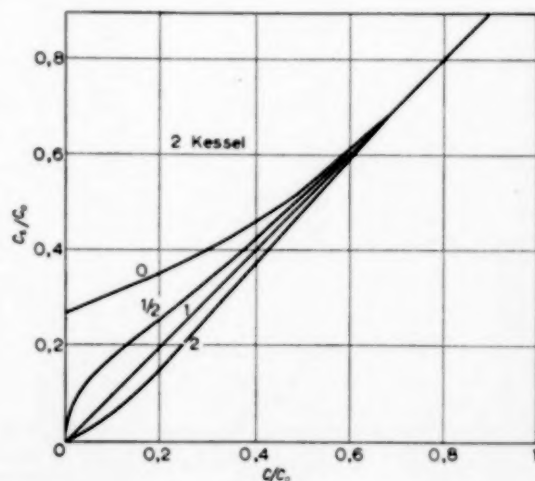


Abb. 2.

Für eine Kaskade aus  $n$  gleich grossen Rührkesseln gilt:

$$C_{sn} = \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)! \tau^n} \frac{d^{n-1}}{\left(\frac{d}{d\tau}\right)^{n-1}} (\tau C_{s1})$$

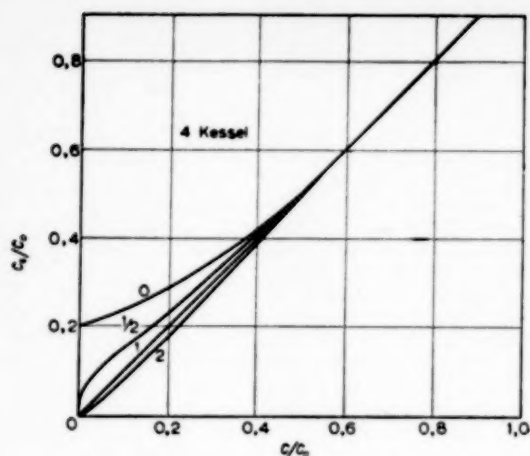


Abb. 3.

Es bedeutet  $\tau$  die mittlere Verweilzeit in einem Kessel und  $C_{s1}$  ist durch

$$C_{s1} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} C(t) e^{-t/\tau} dt$$

gegeben.

In den Abb. ist  $C_{s1}/C_0$  gegen  $C/C_0$  für verschiedene Reaktionsordnungen aufgetragen. Man erkennt, dass für eine Zweier-Kaskade die Abweichungen kleiner sind als für den Kessel. Bei unendlich vielen Stufen entsprechend einem Reaktionsrohr müssen die Abweichungen ganz verschwinden. Bei hohen Umsätzen, also bei kleinen Werten für  $C/C_0$  sind die relativen Fehler hoch, weil die Kurven für von 1 abweichende Reaktionsordnungen horizontal oder senkrecht in den Ursprung münden. Bereits bei einer Zweier-Kaskade sind die Abweichungen für Reaktionen von der Ordnung 1/2 und 2 nicht übermäßig gross, so dass man in vielen Fällen den Umsatz mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit, allein aus dem Verweilzeitspektrum, abschätzen kann, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Der Umsatz ist nicht so hoch.
2. Das Verweilzeitspektrum entspricht ungefähr dem einer Kaskade aus mehreren Stufen.
3. Die vollständige Vermischung von getrennt eingeführten Strömen der Reaktionspartner erfolgt in einer Zeit, die klein gegen die mittlere Verweilzeit ist.
4. Der zeitliche Konzentrationsverlauf entspricht ungefähr einer Ordnung zwischen 1/2 und 2.

Die Grösse der Unsicherheit, die eine solche Rechnung in speziellen Fällen mit sich bringt, kann man jeweils an Modellfällen wie z.B. an einer Kaskade mit gleichgrossen Stufen abschätzen.

Prof. P. V. DANCKWERTS:

I think this is a very ingenious way of showing the degree of uncertainty to be expected when calculating the performance of a reactor from residence-time distribution alone. It of course refers only to reactions which are

"slow" in the sense I have already mentioned—that is, after complete mixing on the molecular scale the reactants still require a considerable period to react. As I said in my talk, the degree of segregation would not be expected to have a great effect on the performance in such cases. However, one might have to be careful about applying Mr. HOAN's test to certain types of slow reaction also. For instance, one could not grow algae continuously in a piston-flow reactor, since back-mixing is essential; but one could grow them in an infinite number of completely-mixed reactors in series.

Prof. Dr. E. WICKE:

I would like to mention that the mean lifetime  $\tau$  of a volume element in segregation is correlated to its linear dimension (i.e. radius  $r$  of a sphere) by:  $\tau = 0.015 \cdot r^2/D$ . During this time, the molecules of the volume element have exchanged with the surroundings by diffusion.

Taking  $D \approx 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec, as usual in liquids,  $\tau$  comes out to be about 10 seconds, if  $r$  is of the order of 0.1 cm. My question is if these orders of magnitude are within the intentions of the author.

Prof. P. V. DANCKWERTS:

Dr. WICKE has given the expression for the "relaxation time" or "Abklingzeit"  $\tau$  for the dispersal of a spherical patch of fluid by diffusion. If the half-life of the reaction between the material in the sphere and the surrounding fluid, when they are homogeneously mixed, is much greater than  $\tau$ , then diffusion homogenises the reaction before reaction has occurred to an appreciable extent; the reaction is then "slow" in the sense I used in my introduction, and in such circumstances the study of segregation is of no practical importance—in effect, we need consider only the macroscopic aspects of mixing. If  $\tau$  is very much greater than the half-life of the reaction, the rate of reaction will be determined entirely by mixing on the molecular scale, as in a flame.

Drs. Th. N. ZWIETERING:

Prof. DANCKWERTS has given a quantitative measure of the segregation in a continuous flow system, viz. the quantity  $J$ , which in principle can be found from experiments with reacting substances. Now this experimental measurement will be rather difficult, and I wonder if it is possible to get some idea about the possible values of this quantity from the residence time distribution, which can be found fairly easily.

When the residence time distribution is that of an ideal mixer, the value of  $J$  can indeed be between 0 and 1, but if the residence time distribution is different, a value of  $J = 0$  is impossible. Do you know a method for deriving a lower limit for  $J$  from a known residence time distribution?

Prof. P. V. DANCKWERTS:

This suggestion is an interesting one, and although I cannot answer it at the moment, it is certainly something to think about.

Prof. Ir. H. KRAMERS:

Would it be possible to derive a measure of segregation from the response to a step function in the input-concentration using various kinds of tracer particles, with dimensions ranging from molecules to small solid particles, since these will have different diffusion coefficients?

Prof. P. V. DANCKWERTS:

I do not believe that this suggestion will work, as if the diffusion coefficient varies the segregation varies also and so has no unique value in the series of experiments.

Prof. K. G. DENBIGH:

I think it might be worth offering a word of comfort to those who are engaged in the actual operation or design of continuous stirred tank reactors. Provided that certain conditions are fulfilled—for example that the vessel is not too large, that the stirring equipment is well designed and that the reaction in question is a homogeneous one and takes place in a liquid phase which is not too viscous—it seems that a satisfactory degree of mixing can be readily attained. This is shown by using the continuous stirred tank reactor for the actual measurement of velocity constants. The results which have been reported are in close agreement with those obtained by the conventional chemical methods and this is a confirmation of good mixing under the conditions used.

For example, STEAD, PAGE and DENBIGH (*Disc. Faraday Soc.* 1947 **2** 263; *ibid.* 1954 **17** 145) studied the rate of saponification of ethyl acetate, and HAMMETT and co-workers (*J. Amer. Chem. Soc.* 1950 **72** 280, 283, 287) studied the same reaction, and also the hydrolysis of ethyl hydroxyisobutyrate. In both instances the velocity constants obtained by the continuous-stirred-tank reactor method were within 1–2% of those described in the literature. Similar good agreement has been reported by LECLERC (*Chem. Eng. Sci.* 1953 **2** 213) by ELDRIDGE and PIRET (*Chem. Eng. Prog.* 1950 **46** 290) and by JOHNSON and EDWARDS (*Trans. Faraday Soc.* 1949 **45** 286) on reactions such as the hydrolysis of acetic anhydride and the ammonolysis of chloroacetic acid.

Prof. P. V. DANCKWERTS:

I emphasized in my introduction that most industrial reactors deal with reactions which are "slow", in the sense

that the reactant molecules undergo many collisions before reaction occurs, and I said that in these circumstances the question of segregation was not one of great importance. The main requirement for good mixing in the case Prof. DENBIGH mentions is that the frequency of rotation of the stirrer should be much greater than  $1/\tau$ , so that a molecule travels many times around the tank before leaving it.

F. HESSELINK:

The working action of a mixer is: causing relative movement (dimensions 1/sec), which is in principle different from movement (dimensions m/sec). Mentioning as an example that if a particle travels around a mixer 10 times before leaving the mixing will be good, as Prof. DANCKWERTS did, may be true from a statistical point of view, but it must be possible to realize cases where it will not be true, because there is no relation between movement and quantity of relative movement.

It is possible to move a particle without any relative movement occurring in the neighbourhood of this particle (no mixing for this region) and, on the other hand, to mix a particle without moving it! It is also possible for only one molecule!

In tube flow the wall particles will be mixed best in case of laminar flow.

Considering movement alone in mixers must therefore be very dangerous as it is *only* the relative movement that will and can effect mixing. This is important for making a good mixer.

Prof. P. V. DANCKWERTS:

I agree that mixing ultimately depends on relative velocities. However, a pre-requisite in the stirred-tank reactor is that material near the exit should be moved back by the stirrer to the neighbourhood of the entrance in a time much less than  $\tau$ . This means that the frequency of rotation of the stirrer must be much greater than  $1/\tau$ . Of course, mixing on the smaller scale must also be ensured by ensuring that the type of flow is such that shearing flow and turbulence are set up.

# Heterogeneous reactions in the liquid phase: Influence of residence time distribution and interaction in the dispersed phase

by Dr. K. RIETEMA\*

**Résumé**—On discute des réactions liquide-liquide et des réactions liquide-solide dans des systèmes où le temps de résidence de la phase dispersée ne diffère pas beaucoup de celui de la phase continue. On décrit une méthode pour calculer la conversion en opération continue en une étape, à la base des résultats d'essais en discontinu pour le cas où certaines conditions spécifiques sont remplies.

Quelques complications qui peuvent se présenter dans le cas de réactions liquide-liquide sont considérées de plus près, par exemple le fait que le degré de dispersion en opération continue ne se laisse pas prédire.

Une autre complication est l'interaction, dans la phase liquide dispersée, par suite de la coalescence et de la redispersion des gouttes dispersées. Dans le cas de réactions qui ont lieu dans la phase dispersée et qui sont d'un ordre inférieur à 1 en fonction du réactif dans cette phase, cette interaction influence favorablement la conversion totale. Si la réaction est de l'ordre zéro et qu'on doit atteindre une conversion de 80 %, le volume du réacteur peut être réduit d'un facteur de 3 par suite de cette influence à condition que l'interaction est suffisamment grande.

Finalement on discute l'influence des agents tensio-actifs et des impuretés sur la vitesse de coalescence, qui est importante pour la dispersion autant que pour l'interaction.

**Zusammenfassung**—Reaktionen zwischen zwei Flüssigkeiten und zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff in Systemen, wobei der Unterschied zwischen der Verweilzeit der dispersen Phase und der der kontinuierlichen Phase nur gering ist, werden besprochen. Eine Methode wird beschrieben zur Berechnung des Umsatzes im kontinuierlichen Einstufenbetrieb aus den Ergebnissen diskontinuierlicher Versuche für den Fall, wo bestimmte spezifische Bedingungen erfüllt sind.

Einige Schwierigkeiten bei Flüssig/Flüssig-Reaktionen werden betrachtet. Es ist z.B. unmöglich, den Dispersionsgrad im kontinuierlichen Betrieb vorherzusagen.

Eine weitere Schwierigkeit bildet die in der dispersen Phase auftretende Wechselwirkung, die dadurch entsteht, dass die dispergierten Tropfen sich fortwährend vereinigen und wiederum aufspalten. Bei Reaktionen in der dispersen Phase, die einer niedrigeren Ordnung als 1 im Reaktand in dieser Phase sind, hat die Wechselwirkung einen günstigen Einfluss auf den gesamten Umsatz. Ist die Reaktion der Ordnung Null und soll ein Umsatz von 80 % erzielt werden, so lässt sich wegen dieses günstigen Einflusses das Reaktorvolumen um einen Faktor 3 verkleinern, unter der Voraussetzung, dass die Wechselwirkung genügend gross ist.

Der Einfluss oberflächenaktiver Stoffe und Verunreinigungen auf die Geschwindigkeit, mit der die Tropfen sich vereinigen und die sowohl für die Dispergierung als für die Wechselwirkung wichtig ist, wird besprochen.

**Summary**—Liquid-liquid reactions and liquid-solid reactions, in systems where the residence time of the dispersed phase does not differ much from that of the continuous phase, are discussed. A method is described for calculating the conversion in continuous one-stage operation from the results of batch experiments for the case in which certain specific conditions are fulfilled.

Complications arising in liquid-liquid reactions are considered. One of these is the unpredictability of the degree of dispersion in continuous operation.

Another complication is the interaction which occurs in the dispersed liquid phase by the continuous coalescence and redispersion of the dispersed drops. In the case of reactions which take place in the dispersed phase and are of a lower order than unity in the reactant in this phase, the interaction influences the overall conversion favourably. If the reaction is of zero order and an 80 % conversion is to be obtained, the reactor volume can be reduced by a factor 3 on account of this influence, providing that the interaction is sufficiently great.

The influence of surface-active agents and impurities on the rate of coalescence which is important both for dispersion and interaction, is discussed.

\* Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij).



## 1. INTRODUCTION

THIS paper will deal with heterogeneous reactions in the liquid phase in cases where the residence times for both phases do not differ greatly. Under this heading all liquid-liquid reactions fall which are carried out in stirred reaction vessels or in other equipment in which the dispersion is maintained by turbulence; it further covers those liquid-solid reactions in which the solid is dispersed and entrained with the liquid.

It follows that liquid-gas reactions (in which the residence time of the dispersed phase is much shorter than that of the continuous phase) and liquid-solid reactions in a "fluid" or fixed bed (in which the residence time of the dispersed phase is much longer than that of the continuous phase) will not be considered.

The reactions to be discussed are generally of a type in which there are in each phase one or more reactants which are converted, or of a type in which one phase is a catalyst which deactivates with time.

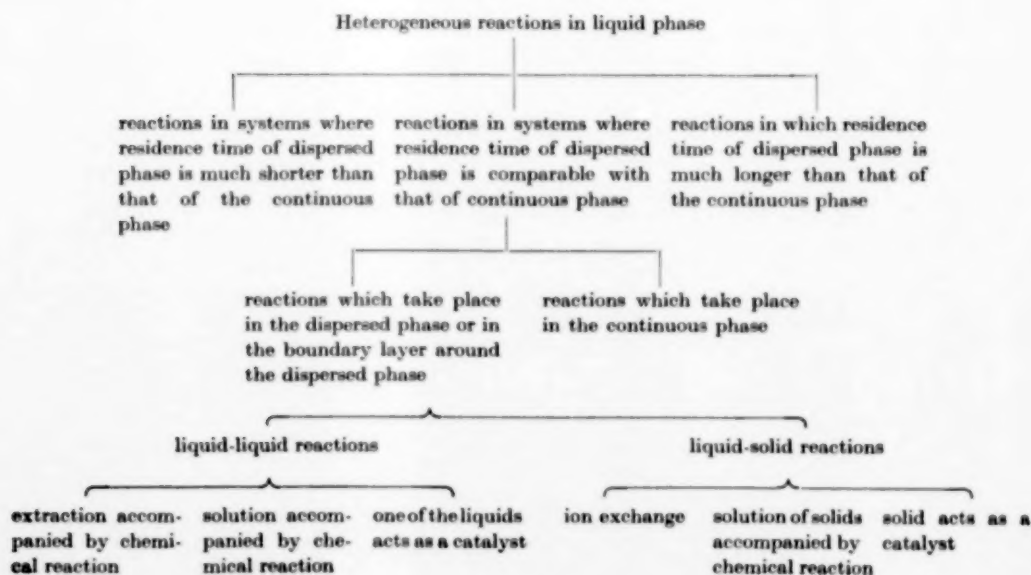
If the individual particles of the dispersed phase are not mixed up perpetually with each other (which is only possible if this phase is a liquid, viz. by coalescence) the conversion of each dispersed particle changes with its age in the reactor.

The mathematical treatment of the non-stationary state of these two-phase reactions is very difficult and has not yet been solved. Furthermore, the well-known graphical methods used for calculating the conversion for homogeneous reactions in continuous operation from batch experiments cannot be used here, because these methods do not allow of introducing a residence time distribution (and the conversion distribution corresponding with it) which always exists in the dispersed phase. Consequently, there has up to now existed no method, whether purely theoretical or semi-empirical, by which the conversion in continuous operation can be calculated or predicted.

In order to fill up this gap a graphical calculation method is developed, which is valid in particular for liquid-solid reactions of the above-mentioned type and for which the further condition holds that the reaction takes place in the dispersed phase or in the boundary layer around this phase. If this latter condition does not hold, i.e. if the reaction takes place in the continuous phase, it can in general be treated as a homogeneous reaction.

Therefore, the condition of the reaction taking place in the dispersed phase or in the boundary

Table 1



layer around this phase will be a further restriction of the present paper. As long as this condition holds it is also of no importance whether the reaction is reversible or not.

For liquid-liquid reactions there are complications which in most cases render the method here developed unsuitable. These complications will be dealt with in some detail.

In Table 1 a diagram is given in which the scope of the present investigation is indicated.

## 2. RELATION BETWEEN BATCH AND CONTINUOUS OPERATION IN ONE STAGE

If we consider a two-phase reaction carried out continuously in an ideally mixed system, it must be realized that though the concentration is the same everywhere in the continuous phase (and also constant in time) there will generally exist in the dispersed phase a spread in the degree of conversion, corresponding with a spread in residence time of that phase. In the case of extraction (with or without chemical reaction) this spread can manifest itself as a spread in concentration.

On the other hand, in a batch experiment the conversion in the dispersed phase is the same everywhere since the residence time for all parts of the dispersed phase is the same, and both concentrations (in the dispersed phase and in the continuous phase) now depend on time. The problem, therefore, is to calculate from the batch experiments, the conversion in the dispersed phase as function of the contact time at constant concentration in the continuous phase. It will be shown here how this can be done from a series of batch experiments when the following conditions hold:

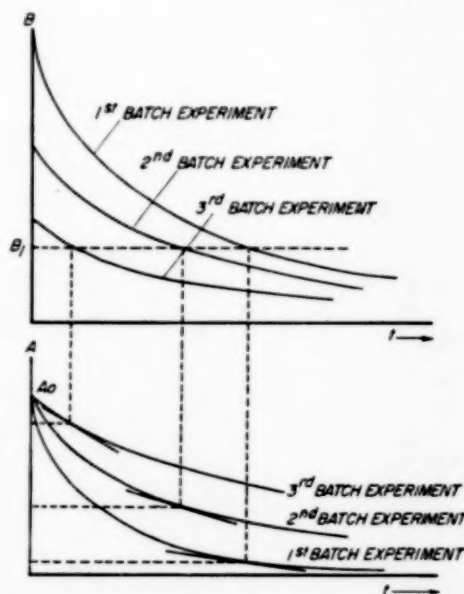
- Each dispersed particle exists independently without any kind of interaction with other particles.
- Reaction takes place either in the dispersed phase or in the boundary layer around the dispersed phase.
- The degree of dispersion is the same in batch and in continuous operation.

Under these conditions the conversion of each dispersed particle is independent of the presence

of the other particles. Generally these conditions hold true for solid-liquid reactions in which either the chemical reaction takes place in the dispersed particles or the intrinsic reaction rate is high as compared with mass transfer.

The method will be described for a liquid-solid reaction in which the dispersed phase is the carrier for the second reacting component.

The procedure is as follows. A series of batch experiments is carried out in which the initial concentration  $B_0$  in the continuous phase is different, but the initial concentration  $A_0$  in the dispersed phase is the same. For each batch experiment the overall conversion is determined as a function of time. Both concentrations ( $A$  and  $B$ ) are measured and plotted against time (Fig. 1).



$A$  = Concentration of second reacting component in dispersed phase  
 $B$  = The same in continuous phase  
 subscript 0 = initial concentration

FIG. 1. Concentration of the reactants  $A$  and  $B$  as a function of reaction times in batch experiments.

The real difference between batch experiments and continuous operation, even when the degree of dispersion is the same, is that in the former case each dispersed particle is in contact with a solution of changing concentration, whereas in continuous

operation the concentration in the continuous phase is constant. Therefore from the batch experiments the momentary conversion ( $dA/dt$ ) is determined at a certain constant level  $B_1$  of the concentration in the continuous phase and different levels of  $A$  (Fig. 1). The value of  $1/(dA/dt)$  is then plotted against  $A$  for the constant level of  $B_1$  (Fig. 2). By graphical integration of this curve the concentration  $A$  in a dispersed particle in continuous operation is found as a function of its age  $t$ .

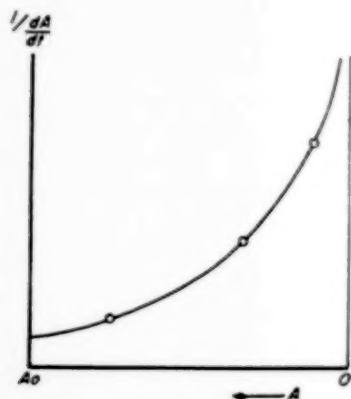


FIG. 2. Calculated reverse momentary conversion as a function of concentration  $A$  for a given level of concentration of  $B$  in the continuous phase.

The average concentration  $A$  in the reactor outlet is then found by integrating  $A$  over the spread in particle age which occurs in the stirred vessel.

$$\bar{A}_1 = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} g(t) \cdot A \cdot dt,$$

where  $g(t)$  = age distribution function and

$\tau$  = average residence time.

If the stirred vessel behaves as an ideal mixer this becomes

$$\bar{A}_1 = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} A \cdot dt.$$

The same procedure can now be followed at different levels of  $B$  and the corresponding concentrations in the feed of the continuous phase

( $B_0$ ) can be calculated from the overall conversion of the dispersed phase, the equilibrium concentration  $B_1$  in the continuous phase and the stoichiometric relations:

$$\text{conversion} = 1 - \bar{A}_1/A_0.$$

For a reaction  $A + B \rightarrow C$  it follows that:

$$B_0 = B_1 + (A_0 - \bar{A}_1)(G_d/G_c),$$

where  $G_d$  and  $G_c$  are the flow rates of the dispersed phase and the continuous phase respectively.

In this way at a certain concentration  $A_0$  in the feed of the dispersed phase and at a constant average residence time  $\tau$  the conversion can be calculated as function of the inlet concentration  $B_0$  of the continuous phase.

Examples of reactions which can be treated with the above method are:

- Ion exchange in an ideally mixed reactor.
- Solid-liquid reactions where the solid acts as a catalyst, which suffers from deactivation. In this case it is not the concentration in the dispersed phase that should be considered but the activity of the catalyst.
- Solid-liquid reactions where the solid reacts with the liquid and the intrinsic reaction rate is high as compared with the mass transfer, e.g. chemical dissolution of metals. Instead of the concentration in the dispersed phase, the volume of the dissolving particles should here be considered.
- Pure physical mass transfer between two phases without chemical reaction. Generally this case will be of less importance since less complicated methods can be used.

### 3. COMPLICATIONS IN THE CASE OF LIQUID-LIQUID REACTIONS

As follows from the above derivation, the comparison between continuous and batch experiments, even under ideal circumstances, is much more complicated for heterogeneous than for homogeneous reactions. There are moreover two subsidiary phenomena which in general render the above method inapplicable if the dispersed phase is a liquid:

- (a) The unpredictability of the degree of dispersion in continuous operation.
- (b) The interaction in the dispersed phase by continuous coalescence and redispersion of the individual drops.

### 3a. Degree of Dispersion in Liquid-Liquid Systems

When two immiscible liquids are contacted batchwise in a vessel by means of a stirrer, the mechanical energy of stirring is partly converted into energy of turbulence. This energy serves to produce the dispersion, to maintain it and to homogenize the mixture as much as possible.

If the turbulence is homogeneous breaking up of the droplets will continue until the dispersion has become so fine that the turbulence no longer affects it.

If, as generally applies in the case of a stirred vessel, the turbulence is not homogeneous, then at places where the intensity of turbulence is lower and the scale of turbulence is coarser dispersed drops may coalesce when arriving in each other's vicinity. Whether this will actually happen largely depends on the resistance against coalescence due to the presence of stabilizing interfacial films of adsorbed material etc. In this case, it will take a longer time before equilibrium is reached, since the interface already created is destroyed again by coalescing.

The fact that the establishment of the equilibrium drop size dispersion is a time-consuming

process is clearly shown in Fig. 3 where the light absorption of a dispersion, measured in a stirred vessel, is plotted as a function of the stirring time. Since the light absorption increases as the dispersion becomes finer it follows that in the case considered the equilibrium dispersion had not been attained even after 6 hours of vigorously stirring.

In the light of the above considerations it will be clear that the situation is still more complicated in a continuously operated stirred vessel into which two immiscible liquids are fed.

Nevertheless, it can be predicted that in view of the great dependence on the residence time as shown in Fig. 3 the degree of dispersion here will be much lower than in the batch experiment and will decrease with a shortening of the average residence time in the reactor. This also holds true if there is no coalescence in the dispersed phase.

### 3b. Interaction in the Dispersed Phase

Another effect due to coalescence will now be discussed. If, for some reason (e.g. owing to a spread in residence time) there is a spread in concentration in the dispersed liquid phase this will be reduced or may even totally disappear as a result of the perpetual coalescence and redispersion of the dispersed drops. Fortunately in this case some more or less quantitative predictions can be made of this effect on chemical reactions performed in a continuous reactor.

Suppose that the reaction is of the  $n$ -th order in the reactant dissolved in the dispersed phase and that it takes place in this phase or in the boundary layer around this phase. If we assume the drop size to be uniform, the amount reacting per second in each drop of volume  $v$  equals

$$vkA^nB,$$

where  $A$  is the concentration of the reactant dissolved in the dispersed phase,  $B$  the concentration of the reactant in the continuous phase and  $k$  the overall reaction rate constant.

If there exists a concentration distribution  $g(A)$  of the reactant  $A$  in the drops of the dispersed phase, the total amount  $N$  reacting per second is

$$N = \int_0^{A_0} vkA^nBg(A) dA,$$

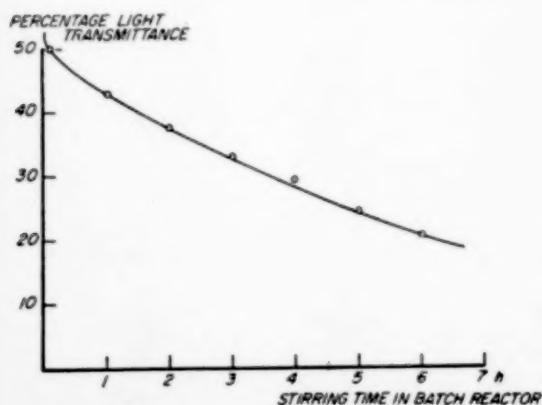


FIG. 3. Light transmittance through an emulsion layer of 1 cm thickness in a batch reactor as function of the stirring time and at a stirring rate of 1300 r.p.m.

where  $A_0$  is the feed concentration of the reactant  $A$ . If  $q$  is the total number of drops in the reactor

$$q = \int_0^{A_0} g(A) dA$$

and then:

$$N = vkB \int_0^{A_0} A^n g(A) dA = qvkB(\bar{A}^n),$$

in which the bar above  $A^n$  indicates its average value.

Since in general  $\bar{A}^n \neq (\bar{A})^n$  when  $n \neq 1$  it is clear that in these cases  $N$  cannot be calculated from the average concentration  $\bar{A}$  of the reactant  $A$  in the outlet and that a concentration distribution influences the overall conversion.

Since the concentration distribution is affected by the above-mentioned interaction, this interaction must in these cases also influence the overall conversion. Only in the case of reactions which are of the first order in the reactant dissolved in the dispersed phase, an interaction in this phase has no influence on the conversion.

The optimum influence of the interaction will be calculated for a process where the reaction is of order zero ( $n = 0$ ) in the reactant dissolved in the dispersed phase. This will happen when the true reaction rate is very high and the mass transfer of the reactant  $B$  from the continuous phase to the dispersed phase is entirely rate-determining. In that case, and if there is no interaction in the dispersed phase, the conversion in each drop will depend linearly on its age in the reactor, as indicated in Fig. 4 by the solid line. For ages  $t > A_0/Bk$  the conversion is total ( $f = 1$ ). In practice the course of conversion with time will be more like the dotted line, which means that at lower concentrations of the reactant in the drops the order of the reaction increases. At what conversion the deviation from the straight line starts depends entirely on the ratio of the true reaction rate to the mass transfer rate. As long as this ratio is high, the reaction order of the reactant  $A$  will remain zero. For this calculation of the optimum effect it will be assumed that the conversion is linear with time up to a conversion ( $f$ ) of unity.

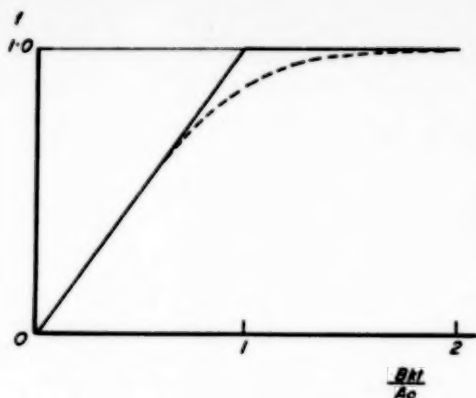


FIG. 4. The conversion  $f$  for a zero order reaction as function of the residence time  $t$ .

Suppose the reaction is carried out while the interaction in the dispersed drops is so high that all drops have the same concentration of the reactant  $A$ . Then the conversion  $f_1 = \tau_1(kB/A_0)$ , in which  $\tau_1$  is the average residence time of the dispersed phase in the reactor, while  $B$  is the average concentration of the reactant  $B$  in the continuous phase.

If, however, as the result of certain measures, there is no interaction, all drops will have different concentrations and the concentration distribution will correspond with the residence time distribution.

Although the dispersed phase is non-continuously distributed it will be assumed that the well-known residence time distribution for an ideal mixer also holds for the dispersed phase. Then the average concentration of the reactant  $A$  in the outlet is

$$A = \int_0^{\infty} \frac{A}{\tau_2} g(t) dt,$$

in which  $g(t)$  is the residence time distribution function and  $\tau_2$  the average residence time.

For the ideal mixer

$$g(t) = e^{-t/\tau_2}.$$

Further

$$A = A_0 - Bkt \text{ for } 0 < t < A_0/Bk$$

$$A = 0 \text{ for } t > A_0/Bk.$$



It follows that

$$\bar{A} = \int_0^{A_0/Bk} (A_0 - Bkt) \frac{e^{-t/\tau_2}}{\tau_2} dt.$$

By elaboration of this expression and integration by parts it is found that

$$\bar{A} = A_0 - Bk\tau_2 \{1 - e^{-A_0/Bk\tau_2}\}.$$

If  $f_2$  is the conversion obtained in this case, then

$$f_2 = 1 - \frac{\bar{A}}{A_0} = \frac{Bk\tau_2}{A_0} \{1 - e^{-A_0/Bk\tau_2}\}$$

Putting  $f_1 = f_2$  leads to a relation between the residence times  $\tau_1$  and  $\tau_2$  for obtaining the same conversion in both cases, viz.:

$$\tau_1 = \tau_2 \{1 - e^{-(\tau_1/\tau_2)(1/f)}\}$$

or

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} \ln \left( 1 - \frac{\tau_1}{\tau_2} \right) = -1/f.$$

The ratio  $\tau_2/\tau_1$  is hence the factor by which we must multiply the average residence time in a system where interaction is so intense that all droplets of the dispersed phase have the same concentration of reactant, in order to obtain the average residence time in an equivalent system where there is no interaction between the droplets. (The reaction order for the reactant dissolved in

the dispersed phase being zero.) In Fig. 5 this ratio is plotted against the conversion  $f$ . It follows that a considerable increase in the average residence time is necessary at high conversions for systems in which no coalescence occurs (a factor 3 at a conversion of about 80%).

For reactions of an order higher than zero (of the reactant in the dispersed phase) the effect of interaction will be smaller than calculated here for reactions of zero order and, as already indicated, when the order is 1 this effect will even totally disappear.

It can be expected, therefore, that for reactions of an order higher than 1 the effect of interaction will reappear again, but now in the opposite sense, so that interaction then will cause the overall conversion to decrease.

Since liquid-liquid reactions with a varying concentration or activity in the dispersed phase, which are of an order higher than 1 in the reactant (or activity) of the dispersed phase, and where furthermore the reaction takes place in the dispersed phase or in the boundary layer around this phase, practically do not occur, this point will not further be discussed.

It is clear that if the interaction is not so intense that all drops have the same concentration, the increase in the degree of overall conversion will be less than calculated above.

#### 4. INFLUENCE OF SURFACE-ACTIVE AGENTS

F. H. GARNER and A. H. P. SKELLAND\* in their investigations showed that small concentrations of surface-active agents and impurities, which collect at the interface, have a very marked influence on mass transfer in extraction. Their explanation of this phenomenon is that such agents build up a kind of shielding, inflexible film at the interface of both phases, which results in a certain interfacial resistance to mass transfer and transfer of momentum through the interface. This latter point was clearly shown by the fact that the internal rotation in falling drops starts at much higher Reynolds

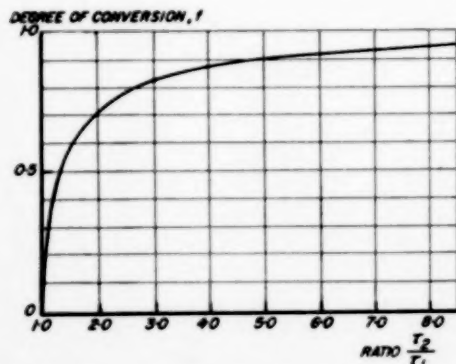


FIG. 5. Plot of  $\tau_2/\tau_1$  (see text) against degree of conversion  $f$ , for the case in which the reaction of the reactant in the dispersed phase is of order zero.

\* GARNER, F. H., and SKELLAND, A. H. P.; Effects of Surface Active Agents on Extraction from Droplets, *Ind. Eng. Chem.* 1956 **48** 51.

numbers of the liquid in the drops when surface-active agents are present than when this is not the case.\*

We have found that such a shielding, inflexible film also causes the resistance to coalescence to be much higher than when such a film is not present. It was found, for instance, that on observing the coalescence of drops of distilled water with a flat water surface the other liquid phase being so called chemically pure benzene the average coalescing time was decreased from about 2.4 sec to only 0.6 sec when the benzene used was distilled over again.

The effects which impurities and surface-active agents in very small concentrations might have on liquid-liquid reactions may now be summarized as follows.

An increase in the resistance to coalescence, under conditions which are otherwise equal, will cause an increase in the equilibrium degree of dispersion, which again will result in a higher transfer rate. In the case of reactions where mass transfer is rate-determining, the overall conversion will hence also increase.

On the other hand the interaction in the dispersed phase will decrease, and as has already been

shown this has the result that the overall conversion decreases, especially at high conversion.

If we further add the effects of surface-active agents on mass transfer as found by GARNER—an increase in interfacial resistance to mass transfer and to transfer of momentum (which also decreases the overall mass transfer)—it will be seen that the total influence must be very complex.†

In view of the facts mentioned it must, therefore, be feared that for liquid-liquid systems involving a chemical reaction it will never prove feasible to calculate rigorously the degree of conversion in continuous operation from batch experiments, since in practice it is nearly impossible to avoid the presence of impurities, and such impurities, even in small amounts, may have a marked influence on the results.

An increased qualitative insight in the above phenomena, however, will indicate the means and methods of which advantage may be taken in carrying out chemical reactions on a technical scale.

*Acknowledgement*—The author thanks the management of the Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam for permission to publish the foregoing paper.

† At higher concentrations of surface-active agents the interfacial tension also decreases and a finer dispersion results.

(Received: 9 February 1957)

## NOTATION

$A$  = concentration of reactant dissolved in dispersed phase  
 $B$  = concentration of reactant dissolved in continuous phase  
 $f$  = degree of conversion  
 $g(A)$  = concentration distribution in dispersed phase  
 $g(t)$  = residence time distribution in dispersed phase  
 $G_c$  = flow rate of continuous phase  
 $G_d$  = flow rate of dispersed phase  
 $k$  = overall reaction rate constant  
 $n$  = reaction order of reactant  $A$

$N$  = total amount reacting per sec

$q$  = total number of drops in reactor =  $\int_0^\infty g(A) dA$

$t$  = time

$v$  = volume of drop

$\tau$  = average residence time of dispersed phase

=  $\int_0^\infty g(t) dt$

## DISCUSSION

F. J. ZUIDERWEG:

In the paper it is stated that in liquid-liquid systems the degree of dispersion and therefore the interfacial area is different in batch and in continuous reactors. Is this also

the case when comparing gas-liquid systems in batch and as continuous systems, where the degree of dispersion is mainly effected by mechanical energy input?

Dr. K. RIETEMA:

I think I might answer Mr. ZUIDERWEG by putting another question, viz.:

Is a gas-liquid system in which one batch of liquid is contacted continuously with gas bubbling through a real batch experiment?

I do not think so and as far as I can see there is no reason to expect a different gas dispersion for this kind of system, whether the liquid is pumped through continuously or only one batch of liquid is used.

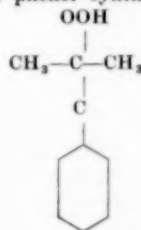
Also as regards the overall reaction rate there will not be a large difference, because for the gas phase the system can always be considered as quasi-stationary and the overall reaction rate in a real continuous experiment can be calculated straightforward from a so-called batch experiment.

Furthermore, in many processes in which a gas-liquid reaction is incorporated a large surplus of gas is used in order to improve the contact between the two phases. In those cases the conversion in the gas phase is only very small and then—as follows from Fig. 5 of my paper—the influence of interaction in the dispersed phase is also very small, which again makes the calculation of conversion in a continuous experiment from a so-called batch experiment much more reliable.

Prof. Dr. K. SCHOENEMANN:

There is an exception to Dr. RIETEMA's statement that gas bubbles react out only at the rather low rate of 10–15%:

In the industrial phenol synthesis by oxydation of cumol



by means of oxygen into cumol-hydroperoxide, which is carried out in a vertical stirred tank reactor, the oxygen is dispersed so finely by the friction effect of two fluid streams that it reacts out almost completely. This represents a necessity in as much as the danger of an explosion in the gas space of the vessel arises.

Prof. A. J. MADDEN Jr.:

Experiments are now in progress at Delft (Laboratory for Physical Technology) which indicate that in agitated systems of immiscible liquids the rates of coalescence and break-up of the dispersed phase may be quite rapid. A method of determining this rate quantitatively is being developed.

If the rate of coalescence and break-up is quite rapid this means that mixing within the dispersed phase is better than one would judge intuitively.

Further information in this direction will be helpful in elucidating the mechanism of liquid-liquid extraction as well as the behaviour of heterogeneous liquid-liquid reactors.

Dr. K. RIETEMA:

I would like to draw your attention to the fact that surface-active agents and other impurities may increase the resistance to coalescence considerably, as stated in the last part of my paper.

F. DE PAUW:

In the light of the experiments carried out by Dr. RIETEMA on the time-dependence of the mixing of benzene and water in a conventional mixer (see Fig. 3 of Dr. RIETEMA's paper) I would like to know whether the author has noticed any influence of viscosity of the medium on the efficiency of the mixing action. Our experience with vibrating mixers is that this mixing device is limited to media having a viscosity below 1 cp. For higher viscosities (5 to 10 cp) a conventional "stirring" mixer is more effective, and it consequently appears that the viscosity has a certain relation to the possibility of dispersion in liquid-liquid systems.

Dr. K. RIETEMA:

Certainly I can imagine an influence of the viscosity on the dispersivity (see also J. O. HINZE, *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 1 289).

It might be, however, that the power input of the vibrator and the stirrer do not show the same viscosity dependence and that the power input of the vibrator increases much less than that of the stirrer, e.g. because of a decreasing amplitude of the vibrator when the viscosity of the system is increased.

Also the frequency of the vibrator may be too high for the viscous droplets to follow the fluctuations, which will result also in a lower degree of dispersion.

I should like to stress, however, that one must be very careful to interpret certain results of dispersion as an influence, for example, of viscosity and also of interfacial tension, since the resistance to coalescence might, at the same time, be changed very considerably. For instance, we obtained a very different result as to dispersion when heating a water-benzene system from 15–40°C (at the high temperature the dispersion being much coarser) and this effect can certainly not be explained by an influence of viscosity or interfacial tension.

Ir. C. D. TEN HAVE:

At certain operating conditions it may occur that both possible types of dispersions are present in a continuously stirred reactor at the same moment, i.e. light phase dispersed in heavy phase and heavy phase present in light phase as continuous phase.

Under these conditions the reaction rate is 4–5 times larger than when only one of the well-defined two phase-systems is present.

Apart from influence of increased power input, this beneficial effect may be ascribed to the very effective coalescence and redispersion in the more complex system.

E. BOGNAR:

Prof. SCHOENEMANN et M. DE PAUW ont parlé de leurs expériences concernant le processus d'agitation. Je crois pouvoir émettre l'hypothèse suivante comme réponse commune.

A chaque fois que l'on a ce contact d'un gaz et un liquide en mouvement forcé le phénomène de cavitation peut se

produire provoquant localement et instantanément une haute pression et haute température propice à l'activation des molécules en présence.

L'agitateur qui aspire les deux phases dans le cas d'hyperoxydation de cumène pourrait bien intervenir dans ce sens.

La cavitation se produisant localement un agitateur vibrant (surtout l'ultrason) agitait — partiellement au moins — dans le même sens. L'onde provoquée par la vibration ayant plus de difficulté à se transmettre dans un

milieu visqueux, il est compréhensible pourquoi l'agitateur à oscillation n'agit pas (ou agit moins) dans un tel milieu.

Prof. K. SCHOENEMANN:

Ich stimme M. BOGNAR's Ansicht zu, dass dieser Kavitationseffekt eine Rolle spielen kann. Aber andererseits tritt bei Vorrichtungen, die mit hoher Frequenz und kleiner Amplitude arbeiten, schon bei Anwesenheit nur weniger Gasblasen eine so grosse Dämpfung ein, dass das Dispersioneffekt in grösseren Gefässen sehr gering ist.

# Berechnung von Reaktoren für Gemischphase-Reaktionen

von Dr. H. HOFMANN\*

**Résumé**—Dans beaucoup de réactions industriellement importantes, comme les nitrations, les sulfations, etc., les corps en réaction ne sont que partiellement solubles les uns dans les autres, de sorte que la transformation est répartie sur les deux phases. Des problèmes analogues se présentent lorsque dans les réactions en phase homogène, l'on veut augmenter le rendement en séparant déjà pendant la conversion l'un des composants de la phase en réaction, p. ex. par distillation, extraction, etc.

Quelques exemples intéressants du point de vue technique servent à illustrer comment, aussi pour de telles réactions, on peut calculer à l'avance, au moyen de la cinétique technique de réaction, la forme et les dimensions du réacteur et le rendement, plus particulièrement pour le cas où les deux phases sont en contre-courant.

**Zusammenfassung**—Bei vielen grosstechnisch bedeutsamen Reaktionen, wie Nitrierungen, Sulfurierungen, usw. sind die Reaktanden gegenseitig nur beschränkt löslich, so dass sich die Umsetzung dementsprechend auf beide Phasen verteilt. Analoge Probleme treten auch auf, wenn man bei Reaktionen in homogener Phase die Ausbeute dadurch erhöhen will, dass man eine Reaktionskomponente schon während der Umsetzung aus der reagierenden Phase abtrennt, zum Beispiel durch Destillation, Extraktion usw.

An einigen technisch interessanten Beispielen wird gezeigt, wie sich mit Hilfe der technischen Reaktionskinetik auch für derartige Reaktionen die Form und Grösse des Reaktors bzw. die Ausbeute vorausberechnen lässt, insbesondere auch bei Führung der beiden Phasen im Gegenstrom.

**Summary**—In many industrially important reactions, such as nitrations, sulphations, etc., the intersolubility of the reactants is limited so that the conversion is accordingly distributed over the two phases. Analogous problems arise when attempts are made to increase the yield of homogeneous reactions by separating one of the reactants from the reacting phase during the conversion, e.g. by distillation, extraction, etc.

A few technically interesting examples are given to illustrate how technical reaction kinetics enable the shape and size of the reactor and the yield to be calculated beforehand, in particular also if the two phases are in countercurrent flow.

## I. DIE PROBLEMSTELLUNG

BEI vielen technisch bedeutsamen Reaktionen in flüssiger Phase, wie Nitrierungen, Sulfurierungen usw., sind die Reaktanden nur teilweise ineinander löslich, so dass sich die Umsetzung auf zwei (in besonderen Fällen auch auf mehrere) Phasen verteilt. Die Berechnung von Reaktoren für derartige Umsetzungen bringt daher gegenüber der Berechnung von Reaktoren für rein homogene Reaktionen neue Gesichtspunkte, weil die Umsetzungsgeschwindigkeit auch von der Löslichkeit und der Lösungsgeschwindigkeit der Reaktanden in der reagierenden Phase bestimmt wird. So sorgt man z.B. durch intensives Vermischen der

Phasen für die Ausbildung von grossen Grenzflächen, um dadurch die Einstellung des Phasengleichgewichtes zu beschleunigen und den Umsatz zu begünstigen.

Die Verteilung der Reaktanden zwischen zwei Phasen kann man bei anderen Reaktionen auch bewusst zur Steigerung der Ausbeute ausnutzen, indem man etwa bei Umsetzungen, die von einer unerwünschten Folgereaktion begleitet sind, das Hauptprodukt noch während der Reaktion durch Extraktion (bzw. durch Destillation oder Kristallisation) in eine zweite Phase überführt, in welcher diese Folgereaktion nicht ablaufen kann.

Im Hinblick auf eine rationelle Gestaltung derartiger Verfahren ist es nun wichtig möglichst schon im Voraus die Hauptfaktoren, die den Umsatz und die Ausbeute bei solchen Reaktionen bestimmen so

\* Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule, Darmstadt.



weit zu übersehen, dass man abschätzen kann, welche Möglichkeiten es gibt und wie sich diese im einzelnen wirtschaftlich auswirken.

Ziel dieser Arbeit soll es daher sein, solche Faktoren herauszustellen und ihre Auswirkungen zu untersuchen. Die dabei auftretenden Probleme sind bisher nur von wenigen Autoren bearbeitet worden. Es sei z.B. auf die Arbeiten von HOUGEN und WATSON [1] und von KIRILLOV [2] hingewiesen. Gewisse Analogien lassen sich auch bei den physikalischen Stofftrennverfahren finden, die ja alle auf der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen beruhen.

Die Gemischtphase-Reaktionen lassen sich je nach dem Grad der gegenseitigen Löslichkeit der Reaktanden in drei Haupttypen einteilen:

- (a) Umsetzungen, die praktisch nur in einer der beiden homogenen Phasen stattfinden, weil ein Reaktand in der anderen Phase unlöslich ist.
- (b) Umsetzungen, die in beiden (oder mehreren) Phasen als homogene Reaktion ablaufen, weil beide Reaktanden teilweise ineinander löslich sind.
- (c) Umsetzungen, die als heterogene Reaktion nur an der Phasengrenze ablaufen, weil beide Reaktanden gegenseitig völlig unlöslich ineinander sind.

Da die heterogenen Reaktionen an der Phasengrenze Probleme besonderer Art aufwerfen, sollen hier nur diejenigen Gemischtphase-Reaktionen behandelt werden, die als homogene Reaktion in einer oder in zwei Phasen ablaufen.

## II. DIE THEORETISCHEN GRUNDLAGEN

### (a) Die Reaktionsgeschwindigkeit und das Phasengleichgewicht

Die Geschwindigkeit homogener Reaktionen hängt von den jeweiligen Konzentrationen bzw. Aktivitäten der Reaktanden in der betreffenden Phase ab. Bei den zu behandelnden Gemischtphase-Reaktionen, bei denen einer oder mehrere Reaktanden aus oder in eine solche Phase transportiert werden müssen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit zudem eine Funktion der Geschwindigkeit des Stofftransportes durch die Phasengrenze bzw., sofern diese genügend gross, d.h. nicht

mehr geschwindigkeitsbestimmend ist, eine Funktion des Verteilungsgleichgewichtes der Reaktanden zwischen den einzelnen Phasen. Der Gesamtumsatz hängt daher auch von dem Mengenverhältnis der Phasen ab. Sind  $V_a$  und  $V_b$  die Volumina der reagierenden Phasen  $a$  und  $b$  (ausgedrückt in Bruchteilen des Gesamtvolumens, also  $V_a + V_b = 1$ ), so ergibt sich die Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit zu

$$r = r_a \cdot V_a + r_b \cdot V_b$$

Wenn es sich z.B. bei der zu betrachtenden Reaktion um eine irreversible Reaktion 2. Ordnung vom Typ  $A + B \rightarrow P$  handelt, so erhält man für die Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit

$$r = k_a \cdot c_{A_a} \cdot c_{B_a} \cdot V_a + k_b \cdot c_{A_b} \cdot c_{B_b} \cdot V_b$$

Unter der Voraussetzung, dass sich das Phasengleichgewicht vollständig eingestellt hat, besteht weiter die Beziehung

$$c_a = K \cdot c_b$$

und man erhält

$$r = k_a \cdot c_{A_a} \cdot K_{B_b} \cdot c_{B_b} \cdot V_a + k_b \cdot (c_{A_a}/K_A) \cdot c_{B_b} \cdot V_b$$

In Wirklichkeit wird sich aber das Phasengleichgewicht nicht immer vollkommen einstellen können, weil einerseits der Stofftransport durch die Phasengrenze mit einer endlichen Geschwindigkeit erfolgt, die (abgesehen von der treibenden Konzentrationsdifferenz) durch die Grösse der Grenzfläche und die Stoffübergangszahl bestimmt wird und weil andererseits die Reaktanden laufend durch die Reaktion verbraucht, bzw. die Produkte laufend neu gebildet werden. Die Konzentration in derjenigen Phase, in die der betreffende Stoff eindiffundieren muss, liegt daher um einen bestimmten Betrag  $Y$  unter der durch den Verteilungskoeffizienten gegebenen Gleichgewichtskonzentration, also

$$c_a = K \cdot c_b - Y$$

Die Grösse des Fehlbetrages  $Y$  ergibt sich aus der Überlegung, dass im stationären Nichtgleichgewichtszustand der Nachtransport durch die Phasengrenze und der Verbrauch durch die Reaktion in der Phase gleich gross sein müssen. Damit erhält man für die im Nichtgleichgewicht

befindliche Konzentration in den Phasen die von HOUGEN und WATSON [1] angegebene Beziehung

$$c_a = K \cdot c_b - \frac{r_i \cdot V_i}{k \cdot F}$$

Da die Stofftransportgrößen  $k$  und  $F$  experimentell schwer zugänglich sind, hat Hougen einen sog. Mischwirkungsgrad  $E$  definiert, der eine Funktion dieser Größen ist und als Verhältnis von tatsächlich erreichter Umsetzungsgeschwindigkeit zur Umsetzungsgeschwindigkeit bei idealer Vermischung, d.h. sofortiger vollständiger Einstellung des Phasengleichgewichtes bestimmt werden kann, wie dies KOBE und MITARBEITER [3] kürzlich erst wieder bei der Untersuchung der Toluolnitrierung gezeigt haben. Mit diesem Mischwirkungsgrad multipliziert man die ideale Umsetzungsgeschwindigkeit in den einzelnen Phasen und erhält so die wirkliche Geschwindigkeit.

In den weiteren Ableitungen soll zur Vereinfachung der Betrachtung stets vorausgesetzt werden, dass die Einstellung des Phasengleichgewichtes gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit genügend schnell vonstatten geht, d.h. dass der Mischwirkungsgrad gleich 1 ist. Diese Voraussetzung ist bei einer grossen Zahl technisch bedeutsamer Reaktionen, insbesondere bei den relativ langsam verlaufenden Reaktionen zwischen organischen Körpern, durchaus gerechtfertigt.

In diesem Fall bleibt in der betreffenden Phase nur ein gewisser Restbetrag der insgesamt vorhandenen Menge eines Stoffes reaktionsfähig. Die Grösse dieses Restbetrages hängt von dem Volumenverhältnis der Phasen und dem Verteilungskoeffizienten des Stoffes ab und lässt sich mit Hilfe eines sog. Verteilungswertes  $W$  berechnen [4]. Dieser ist definiert als

$$W = \frac{c_b \cdot V_b + c_a \cdot V_a}{c_b \cdot V_b} = 1 + K \cdot \frac{V_a}{V_b}$$

Der Verteilungswert gibt demnach das Verhältnis der in beiden Phasen vorhandenen Menge eines Stoffes zu der bei vollständiger Einstellung des Phasengleichgewichtes in einer Phase verbleibenden Menge des betreffenden Stoffes an.

Die für eine Umsetzung in der  $a$ -Phase verfügbare Restkonzentration des Reaktanden  $B$  ist dann z.B.

$$c_{B_a} = c_B / W$$

Betrachtet man eine irreversible Reaktion 2. Ordnung und setzt voraus, dass diese z.B. nur in einer Phase ablaufen soll, weil der zweite Reaktand ( $A$ ) in der  $b$ -Phase unlöslich ist, so ergibt sich die Gesamtgeschwindigkeit demnach zu

$$r = r_a = k_a \cdot c_{A_a} \cdot \frac{c_B}{W}$$

#### (b) Die Materialbilanz

Für die Vorausberechnung von Form und Grösse technischer Reaktionsapparate zur Durchführung von Gemischphase-Reaktionen müssen nun die obigen Gleichungen der Umsetzungsgeschwindigkeit mit den Bilanzgleichungen der Stoff-, Energie- und Impulserhaltung kombiniert werden. Beschränkt man sich auf isotherm durchgeführte Reaktionen in flüssiger Phase, so sind Energie- und Impulsbilanz immer erfüllt [5], und zur Beschreibung des Reaktionsablaufes genügt die Stoffbilanzgleichung, die in ihrer allgemeinen Form lautet

$$\frac{dc_j}{dt} = -v_j \cdot r - \text{div}(v \cdot c_j) + \text{div}(D_j \text{ grad } c_j)$$

Sie besagt, dass die in jedem Volumenelement des Reaktionsgemisches  $dv$  im Zeitelement  $dt$  eintretende Konzentrationsänderung  $dc$  einer Komponente  $j$  durch folgende drei Faktoren bestimmt wird:

- (i) Den Verbrauch bzw. die Bildung der betreffenden Komponente durch die Reaktion ( $-v \cdot r$ ).
- (ii) Den Zu- und Abtransport der Komponente durch Konvection ( $-\text{div}(v \cdot c_j)$ ).
- (iii) Den Zu- und Abtransport durch Diffusion ( $+\text{div}(D_j \text{ grad } c_j)$ ).

Aus der Integration dieser Differentialgleichung erhält man eine Beziehung für den nach einer bestimmten mittleren Verweilzeit  $\tau$  erzielten Umsatz und kann daraus die Grösse des für eine vorgegebene Produktionshöhe erforderlichen Reaktors berechnen.

Kann der Reaktionsablauf nicht eindeutig durch die Konzentrationsänderung einer einzigen Komponente des Reaktionsgemisches beschrieben werden, wie dies bei Gemischtpphase-Reaktionen höherer Ordnung der Fall ist, so muss für jeden Reaktanden eine derartige Bilanzgleichung aufgestellt werden. Der Umsatz ergibt sich dann aus der simultanen Lösung des dabei entstehenden Gleichungssystems.

### III. APPARATE ZUR DURCHFÜHRUNG VON GEMISCHTPHASE-REAKTIONEN UND DEREN BERECHNUNG

#### (a) Die diskontinuierliche Verfahrensweise

Der einfachste Apparat für die Umsetzung von zwei flüssigen, nur teilweise löslichen Reaktanden ist der diskontinuierlich betriebene Rührkessel. Ist die Durchmischung in diesem Kessel intensiv genug (idealer Rührkessel), dann herrscht in jedem Volumenelement des Reaktionsgemisches im Kessel die gleiche Konzentration und die Differentialgleichung lässt sich durch Integration auf den gesamten Nutzinhalt des Kessels ausdehnen. Da dann keine Konzentrationsdifferenz vorhanden ist ( $\text{grad } c_j = 0$ ), wird das Diffusionsglied der Stoffbilanzgleichung null; ebenso auch das Konvektionsglied, da bei einem diskontinuierlich betriebenen Rührkessel keine Substanz während der Reaktion zu- oder abströmt. Die zeitliche Änderung der Konzentration  $c_j$  einer Komponente in einer Phase (i) wird dann durch die einfache Differentialgleichung

$$V_i (dc_j/dt) = r_i$$

beschrieben.

Als Beispiel für die Integration dieser Differentialgleichung ist in der folgenden Abb. 1 die Berechnung eines Reaktors für die Nitrierung von Benzol wiedergegeben, einer Reaktion 2. Ordnung, die praktisch nur in der Säurephase (s) abläuft und durch die folgende von HUGEN [1] aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung beschrieben werden kann

$$r = k \cdot x_{N_s} \cdot \gamma_{N_s} \cdot x_{B_s} \cdot \gamma_{B_s} (V_s + V_b \cdot K')$$

Die in der Abbildung wiedergegebene graphische Lösungsmethode ist für alle Reaktionen 2. und höherer Ordnung empfehlenswert, da in diesen Fällen die numerische Lösung der nichtlinearen Differentialgleichung recht kompliziert ist.

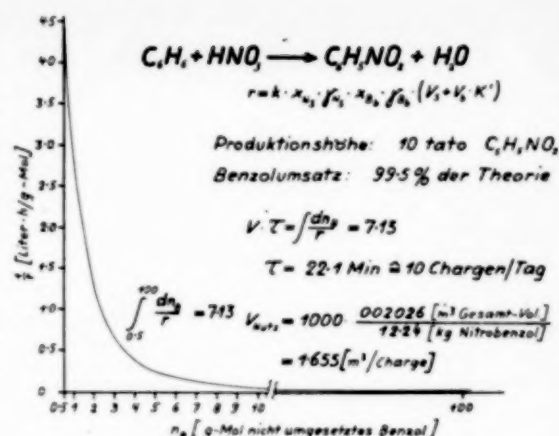


Abb. 1. Berechnung des Reaktorvolumens für die diskontinuierliche Nitrierung von Benzol [1].

#### (b) Die kontinuierliche Verfahrensweise

Verfahrenstechnisch interessanter und von grösserer praktischer Bedeutung sind kontinuierlich durchgeführte Reaktionen, bei denen die Reaktanden in einer zeitlich konstanten Menge in den Reaktionsapparat eintreten und die Reaktionsprodukte in der gleichen zeitlich konstanten Menge abgezogen werden.

Abgesehen davon, ob im Gleichstrom oder im Gegenstrom gearbeitet wird, muss man bezüglich der Form des Reaktionsapparates noch zwischen den beiden idealen Grenzfällen, dem kontinuierlich durchflossenen Rührkessel und dem Strömungsrohr unterscheiden (vgl. Abb. 2) [4].

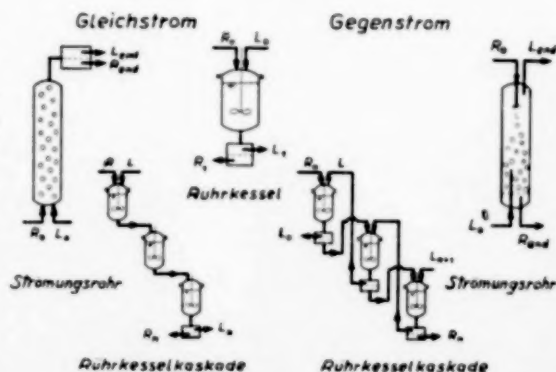
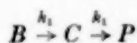


Abb. 2. Die apparativen Möglichkeiten zur Durchführung von Gemischtpphase-Reaktionen.

Während im Rührkessel infolge der idealen Vermischung an jedem Punkt im Reaktionsraum die gleiche Konzentration (nämlich diejenige des Ablaufes) und damit die gleiche Umsetzungsgeschwindigkeit herrscht, ist im Strömungsrohr die Umsetzungsgeschwindigkeit längs der Rohrachse und, sofern die Strömungsgeschwindigkeit infolge ungenügender Turbulenz nicht über den ganzen Rohrquerschnitt gleich gross ist, auch in radialer Richtung von Punkt zu Punkt verschieden. Diese Tatsache kompliziert die Lösung der Stoffbilanzgleichungen wesentlich.

Nur der stationäre Zustand, bei dem sich die in einem Reaktionsapparat an den einzelnen Punkten auftretenden Konzentrationen zeitlich nicht mehr ändern, ist einfacher zu untersuchen. In diesem Fall wird nämlich das Glied  $dc/dt$  der Stoffbilanzgleichung null und die partielle Differentialgleichung geht in eine gewöhnliche Differentialgleichung, bzw. beim idealen Rührkessel sogar in eine einfache algebraische Gleichung über. Da der stationäre Betriebszustand für die Vorausprojektierung eines Reaktionsapparates allein von Bedeutung ist, soll nur dieser weiter betrachtet werden; und zwar soll der besseren Anschaulichkeit wegen den Überlegungen eine Modellreaktion vom Typ



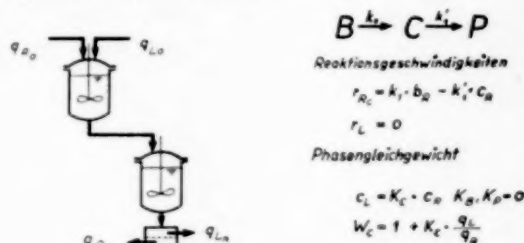
zugrund gelegt werden, bei der sich das Ausgangsmaterial  $B$  nach einer Reaktion 1. Ordnung zu dem gewünschten Hauptprodukt  $C$  umsetzt, dieses aber nach einer Reaktion ebenfalls 1. Ordnung in ein unerwünschtes Folgeprodukt übergeht.

Es sei nun angenommen, dass im Gleichstrom mit der reagierenden Phase (hier als R-Phase bezeichnet), eine Lösungsmittelphase ( $L$ -Phase) durch den Reaktor fliesst, die ein selektives Lösevermögen für das Hauptprodukt  $C$  hat.  $B$  und  $P$  sollen also in  $L$  unlöslich sein. In der Lösungsmittelphase soll weder die Hauptreaktion noch die Folgereaktion ablaufen können, z.B. weil dort die als Katalysatoren notwendigen Wasserstoffionen fehlen ( $r_L = 0$ ).

Für einen kontinuierlich durchströmten Rührkessel einer Rührkesselkaskade lautet unter den obigen Voraussetzungen ganz allgemein die Materialbilanzgleichung:

Zulauf + Bildung (oder Verbrauch) durch Reaktion = Ablauf

Diese Bilanzgleichung ist in der Abb. 3 für den speziellen Fall der betrachteten Modellreaktion für die einzelnen Reaktanden wiedergegeben. Dabei ist wieder vorausgesetzt, dass sich das Lösungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen augenblicklich einstellt.



Materialbilanzen für den  $n$ -ten Rührkessel

Ausgangsmaterial $B$	$b_{R,n-1} - \tau_{R,n} \cdot k_1 \cdot b_{R,n} = b_{R,n}$
Hauptprodukt $C$	$W_c \cdot c_{R,n-1} + \tau_{R,n} \cdot r_{R,n} = W_c \cdot c_{R,n}$
Folgeprodukt $P$	$p_{R,n-1} + \tau_{R,n} \cdot k_2 \cdot c_{R,n} = p_{R,n}$

Abb. 3. Gleichstromverfahren in einer Rührkesselkaskade für die Modellreaktion  $B \rightarrow C \rightarrow P$ .

Nun gilt in jedem einzelnen Rührkessel der Kaskade eine derartige Bilanzgleichung für das Hauptprodukt, das Ausgangsmaterial usw., so dass zur Ermittlung der Ablaufkonzentration aus dem  $n$ -ten Kessel ( $c_n$ ) ein System von Bilanzgleichungen gelöst werden muss. Durch Multiplikation mit dem Verteilungswert  $W$  und Division durch die Konzentration der Ausgangssubstanz  $B$  im Zulauf erhält man die für die Wirtschaftlichkeit massgebende Gesamtausbeute, wie dies für das Hauptprodukt ( $f_{c_n}$ ) in der Abb. 4 wiedergegeben ist.

Gleichstromverfahren

1. Rührkessel	$W_c \cdot c_{R,0} + \tau_{R,1} (k_1 \cdot b_{R,1} - k_1' \cdot c_{R,1}) = W_c \cdot c_{R,1}$
2. Rührkessel	$W_c \cdot c_{R,1} + \tau_{R,2} (k_1 \cdot b_{R,2} - k_1' \cdot c_{R,2}) = W_c \cdot c_{R,2}$
$n$ . Rührkessel	$W_c \cdot c_{R,n-1} + \tau_{R,n} (k_1 \cdot b_{R,n} - k_1' \cdot c_{R,n}) = W_c \cdot c_{R,n}$

Ausbeute an Hauptprodukt bei  $n$  gleichgrossen Rührkesseln:

$$f_{c_n} = \frac{W \cdot k_1 \cdot \tau_{R,1}}{(W + k_1' \cdot \tau_{R,1})(1 + k_1 \cdot \tau_{R,1})} \left[ \frac{1}{(1 + k_1 \cdot \tau_{R,1})^{n-1}} + \frac{W}{(W + k_1' \cdot \tau_{R,1})(1 + k_1 \cdot \tau_{R,1})} + \dots + \frac{W^{n-1}}{(W + k_1' \cdot \tau_{R,1})^n} \right]$$

wobei:  $f_{c_n} = W \cdot x_n$ ,  $x_n = \frac{c_{R,n}}{b_{R,0}}$ ,  $c_{R,0} = 0$

Abb. 4. Ausbeute an Hauptprodukt in einer Rührkesselkaskade für die Modellreaktion  $B \rightarrow C \rightarrow P$ .



Bei der Ausbeuteformel ist vorausgesetzt, dass  $W$  und  $\tau_R$  in jedem Rührkessel gleich gross ist und dass das Mengenverhältnis der beiden Phasen in den Rührkesseln ( $V_L/V_R$ ) gleich dem Verhältnis der Durchsätze der Phasen ( $q_L/q_R$ ) ist, was z.B. durch eine genügend weitgehende Emulgierung erreicht werden kann. In der gleichen Weise lassen sich natürlich auch die Bilanzgleichungen für das Ausgangsmaterial sowie das unerwünschte Folgeprodukt lösen und so entsprechende Umsatzformeln für diese Substanzen ableiten.

Auch für das ideale Strömungsrohr lässt sich unter den selben Voraussetzungen eine Formel für die Gesamtausbeute an erwünschtem Hauptprodukt entwickeln (vgl. Abb. 5).

Wie sich diese Ausbeute als Funktion des Verteilungswertes  $W_e$  und der mittleren Verweilzeit  $\tau_R$  ändert, ist für die beiden Grenzfälle in der Abb. 6 dargestellt.

Man erkennt zunächst, dass sich in den beiden Fällen, dem Strömungsrohr wie dem Rührkessel durch die gleichzeitige Extraktion die Ausbeute an Hauptprodukt steigern lässt, und zwar um so mehr, je grösser  $W_e$  ist. Praktisch kann man den Verteilungswert entweder dadurch vergrössern, dass man das Verhältnis von Lösungsmittelmenge zur Raffinatmenge steigert, oder aber dadurch, dass man ein anderes Lösungsmittel mit höherer Selektivität für  $C$ , d.h. mit grösserem Verteilungskoeffizienten  $K_e$  wählt. Entscheidend für die Ausbeutesteigerung ist genau wie bei der einfachen Extraktion immer das Produkt aus Verteilungskoeffizienten

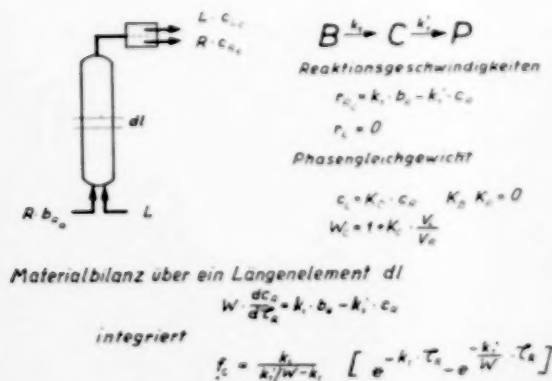


Abb. 5. Gleichstromverfahren in einem Strömungsrohr für die Modellreaktion  $B \rightarrow C \rightarrow P$ .

effizient und Verhältnis von Lösungsmittel- zu Raffinatmenge.

Betrachtet man weiter, wie sich die Ausbeute einerseits im Strömungsrohr und andererseits im Rührkessel mit der Verweilzeit der Raffinatphase

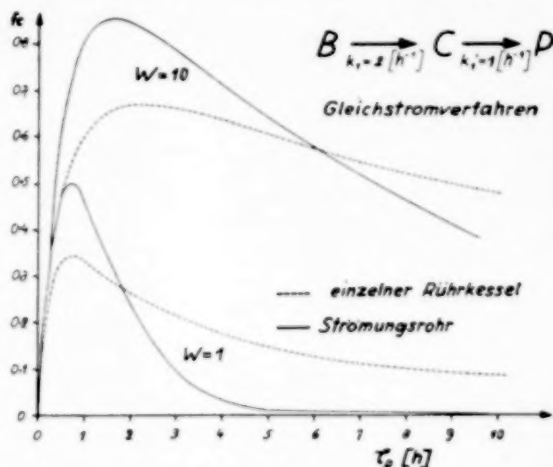


Abb. 6. Ausbeute an Hauptprodukt in Rührkessel u. Strömungsrohr für die Modellreaktion  $B \rightarrow C \rightarrow P$ .

ändert, so erkennt man, dass diese auch bei gleichzeitiger Extraktion genau wie bei homogenen Reaktionen ohne Extraktion ( $W_e = 1$ ) durch die unterschiedliche Konzentrationsverteilung in diesen Reaktionsapparaten sehr verschieden ist. Die höchste Ausbeute ist in beiden Reaktortypen bei einer ganz bestimmten optimalen Verweilzeit  $\tau_{opt}$  zu erreichen. Dabei verschiebt sich das Optimum bei gleichzeitiger Extraktion mit steigendem  $W_e$  nach grösseren Verweilzeiten.

Die absolut höchste Ausbeute ist bei diesem Reaktionstyp in einem Strömungsrohr zu erreichen, doch liefert der Rührkessel bei längeren Verweilzeiten, d.h. bei höheren Umsetzungsgraden des Ausgangsmaterials bessere Ausbeuten an Hauptprodukt als das Strömungsrohr, was bei Reaktionen, bei denen aus irgend welchen Gründen das Ausgangsmaterial weitgehend umgesetzt werden muss von praktischem Interesse sein kann.

Mit Hilfe solcher Ausbeutekurven lässt sich sehr einfach die für eine vorgegebene Produktionshöhe erforderliche Form und Grösse eines Reaktionsapparates vorausberechnen. Eine derartige Berechnung ist in der Abb. 7 wiedergegeben.



## Berechnung von Reaktoren für Gemischphase-Reaktionen

Will man z.B. bei der betrachteten Modellreaktion eine Ausbeute von 85,5% bezogen auf eingesetztes Ausgangsmaterial erhalten, so ist dazu bei einem Verhältnis von Lösungsmittelmenge zu Raffinatmenge wie 3 : 1 und einem Verteilungskoeffizienten  $K_c = 3$ , also einem Verteilungswert  $W_c = 10$  eine mittlere Verweilzeit der Raffinatphase von  $\tau_R = 1,6$  Stunden erforderlich usw. Der rein kinetischen Berechnung des Reaktors muss sich natürlich eine Wärmerechnung anschließen, aus der hervorgehen muss, dass sich z.B. die Reaktionswärme bei dem vorgegebenen Durchmesser des Strömungsrohres auch abführen lässt, dass die Reaktion auch isotherm abläuft usw.

Grundsätzlich lässt sich die Reaktion aber auch in der Weise mit der Gleichstromextraktion verbinden, dass z.B. die Lösungsmittelphase schneller als die Raffinatphase durch den Reaktor strömt und das Verhältnis  $(q_L/q_R)$  verschieden von  $(V_L/V_R)$  ist. Dabei kann im Strömungsrohr ein verstärkter Extraktionseffekt erreicht werden, so lange in der Raffinatphase in Strömungsrichtung die Konzentration an Hauptprodukt zunimmt, ganz analog wie bei der reinen Gleichstromextraktion bei mehreren theoretischen Böden ein höherer Effekt als bei nur einem theoretischen Boden erzielt wird.

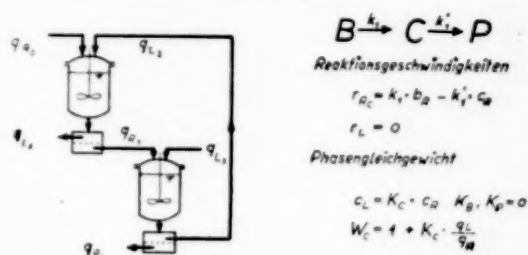
Im Falle des Gegenstroms werden die Materialbilanzen etwas komplizierter. Es soll hier nur der Fall des Rührkessels und der Rührkesselskaskade betrachtet werden (vgl. Abb. 8).

Ein reines Gegenstromverfahren im Strömungsrohr würde nämlich bei der vorgegebenen Modellreaktion eine schlechtere Ausbeute an Haupt-

Produktionshöhe:	100 [kg-Mol/h] C
Ausbeute:	$\eta_c = 85,5\%$ d. Th. bez. a. Ausg. Mat. B
Verweilzeit:	$\tau_R = 1,6$ [h] bei $K_c = 3$ u. $W_c = (1+3) \cdot 10$
Anfangskonzentration:	$b_0 = 100$ [kg-Mol/m <sup>3</sup> ]
Reaktionsvolumen der Raffinatphase:	$V_R = \tau_R \cdot q = 16 \cdot \frac{1}{0,855} = 18,7$ [m <sup>3</sup> ]
Reaktor-Gesamtvolumen:	$V_{\text{Ges.}} = V_R + V_L = (1+3) V_R = 18,7 \cdot 4 = 74,8$ [m <sup>3</sup> ]
Technische Ausführungsform:	
Strömungsrohr	Länge 1045 [m]
	Durchmesser 0,4 [m] $(1/10 W)$

Abb. 7. Auslegung eines Reaktors für die Modellreaktion  $B \rightarrow C \rightarrow P$  Gleichstromverfahren.

produkt liefern, als eine Rührkesselskaskade mit einigen wenigen Kesseln, weil zwar das am Ende des Reaktors eintretende Lösungsmittel das Hauptprodukt aus der Raffinatphase extrahiert, dieses aber am Anfang des Reaktors, wo die Konzentration an C in der Raffinatphase bis auf null absinkt wieder in diese zurückgibt.



Materialbilanzen für den n-ten Rührkessel

Ausgangsmaterial B:  $b_{R,n-1} - \tau_{R,n} \cdot k_1 \cdot b_{R,n} = b_{R,n}$

Hauptprodukt C:  $c_{R,n-1} + K_{i,c} \cdot \frac{q_L}{q_R} \cdot c_{R,n-1} + \tau_{R,n} \cdot r_{C,n} = W_c \cdot c_{R,n}$

Folgeprodukt P:  $p_{R,n-1} + \tau_{R,n} \cdot k_2' \cdot c_{R,n} = p_{R,n}$

Abb. 8. Gegenstromverfahren in einer Rührkesselskaskade für die Modellreaktion  $B \rightarrow C \rightarrow P$ .

Wie sich die Ausbeute an Hauptprodukt im Gleich- und im Gegenstromverfahren bei einer aus zwei gleichgrossen Kesseln bestehenden Rührkesselskaskade in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern ändert, ist in der folgenden Abb. 9 dargestellt. Man erkennt auch hier, dass mit steigendem Verteilungswert die Ausbeute beträchtlich gesteigert werden kann.

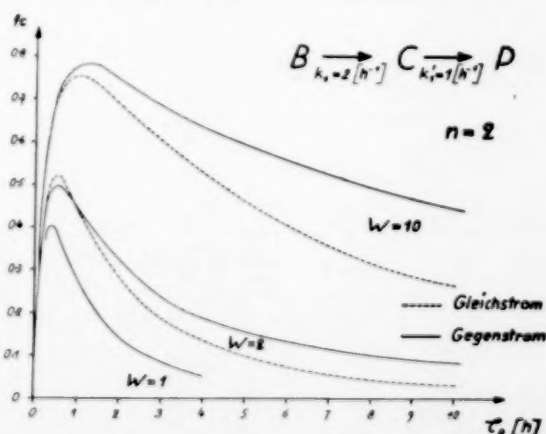
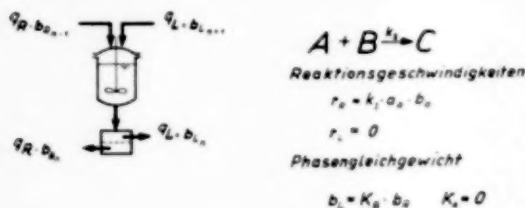


Abb. 9. Ausbeute an Hauptprodukt bei verschiedenen Betriebsweisen für die Modellreaktion  $B \rightarrow C \rightarrow P$ .

Interessant ist aber dabei, dass für den betrachteten Modellfall bei kleinem Verteilungswert das Gleichstromverfahren innerhalb enger Verweilzeitgrenzen höhere Ausbeuten als das Gegenstromverfahren liefert, während sich bei höheren Verteilungswerten die Verhältnisse umkehren.

Grundsätzlich in der gleichen Weise lässt sich nun auch jede beliebige andere Reaktion behandeln. Betrachtet man etwa den Typ einer Modellreaktion 2. Ordnung  $A + B \rightarrow C$ , so lassen sich für den  $n$ -ten Rührkessel einer Rührkesselkaskade die in der Abb. 10 dargestellten Bilanzen aufstellen.



Materialbilanzen für den  $n$ -ten Rührkessel

$$\begin{aligned} A\text{-Bilanz: } a_{n,n} &= \tau_n \cdot k_1 \cdot a_{n,n} \cdot b_{n,n} = a_{n,n} \\ B\text{-Bilanz: } b_{n,n} &+ K_B \cdot \frac{q_L}{q_R} \cdot b_{n,n} - \tau_n \cdot k_1 \cdot a_{n,n} \cdot b_{n,n} = W_n \cdot b_{n,n} \end{aligned}$$

Abb. 10. Gegenstromverfahren in einer Rührkesselkaskade für die Modellreaktion  $A + B \rightarrow C$ .

Da für jeden Kessel der Kaskade je zwei solcher Bilanzgleichungen gelten, kann man die  $2n$  Konzentrationen im Gesamtsystem aus dem System von  $2n$  Bilanzgleichungen errechnen. Diese Gleichungen sind allerdings nicht mehr linear und deshalb nicht mehr so einfach zu lösen, wie bei der vorstehend betrachteten Modellreaktion. Die Lösung erfolgt am besten mit Hilfe von Rechenautomaten. Ganz allgemein lässt sich sagen, dass die Lösung der Materialbilanz nur im Falle der Reaktion 1. Ordnung einfach ist.

#### IV. DIE ANWENDUNG DER ENTWICKELTEN BEZIEHUNGEN AUF EIN PRAKTISCHES BEISPIEL

An einem praktischen Beispiel aus der chemischen Technik soll gezeigt werden, wie sich mit Hilfe der entwickelten Grundbeziehungen auch für die komplizierten Fälle der Technik Aussagen über Form und Grösse eines technischen Reaktionsapparates bzw. über den zu erzielenden Umsetzungsgrad machen lassen.

Bei der Herstellung von Furfurol aus wässriger HCl-haltiger Xyloselösung, einem Problem, das durch die neuerdings gelungene selektive Hydrolyse von Holz zu Glukose und Xylose technisch bedeutsam geworden ist, findet man eine sehr schlechte Furfurolausbeute, weil das Furfurol unter dem Einfluss der Salzsäure verharzt. Aus unserer Kenntnis der theoretischen Zusammenhänge bei solchen von Folgereaktionen begleiteten Umsetzungen schlossen wir, dass es möglich sein müsse, mit einem organischen Lösungsmittel das Furfurol noch während der Bildung aus der wässrigen Phase zu extrahieren und auf diese Weise die Ausbeute an Furfurol zu steigern.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ergab, dass neben der bekannten Verharzung des Furfurols noch eine Kondensation des Furfurols mit der Xylose bzw. einem aktiven Zwischenprodukt stattfindet [6]. Aus diskontinuierlichen Versuchen ergab sich, dass die Umsetzung genügend genau durch die in der Abb. 11 wiedergegebene Geschwindigkeitsgleichung beschrieben werden kann.

Mit Hilfe dieser Umsetzungsgeschwindigkeit haben wir dann in der oben beschriebenen Weise die durch eine gleichzeitige Gleichstromextraktion mögliche Ausbeutesteigerung vorausberechnet.

Obwohl man zunächst hätte annehmen können, dass ein ideal durchmischter Rührkessel im vorlie-

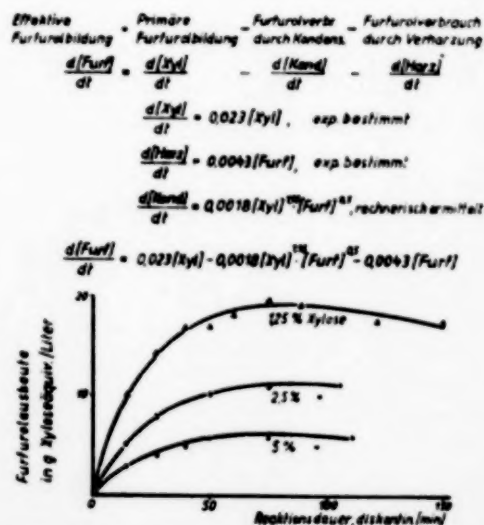


Abb. 11. Berechnete Furfurolausbeute und Messpunkte.

genden Fall die höchste Furfurol Ausbeute liefern müsste, weil in diesem die hohe Xyloseanfangskonzentration im Zulauf sofort auf die sehr viel niedrigere des Kesselinhaltes verdünnt wird, so dass die Kondensationsreaktion weitgehend zurückgedrängt wird, ergab die quantitative Durchrechnung gerade das Gegenteil (vgl. Abb. 12).

Man erkennt, dass im Strömungsrohr durch gleichzeitige Extraktion ( $W > 1$ ) die Ausbeute leicht auf das Doppelte gesteigert werden kann, während sie sich im Rührkessel unter den gleichen Bedingungen nur auf das  $1\frac{1}{2}$  fache steigern lässt. Durch eine grössere Lösungsmittelmenge oder einen besseren Verteilungskoeffizienten lassen sich auch noch höhere Ausbeuten erreichen.

Die Richtigkeit der abgeleiteten Formeln haben wir in diesem Fall dadurch experimentell überprüft, dass wir die Furfurolbildung in einem ideal durchmischten kontinuierlich durchströmten Rührkessel (C.S.T.R.) bei gleichzeitiger Extraktion untersucht haben. In der folgenden Tabelle sind die aus den Versuchsbedingungen vorausgerechneten Verteilungswerte denjenigen Verteilungswerten gegenübergestellt, die sich aus der erzielten Ablaufkonzentration unter Zugrundelegung eines ideal durchmischten Rührkessels zurückrechnen lassen [6].

Tabelle 1

Theoretisch errechneter und experimentell gefundener Verteilungswert für die Furfurolbildung aus wässriger, HCl-haltiger Xyloselösung bei gleichzeitiger Extraktion mit *p*-Xylol.

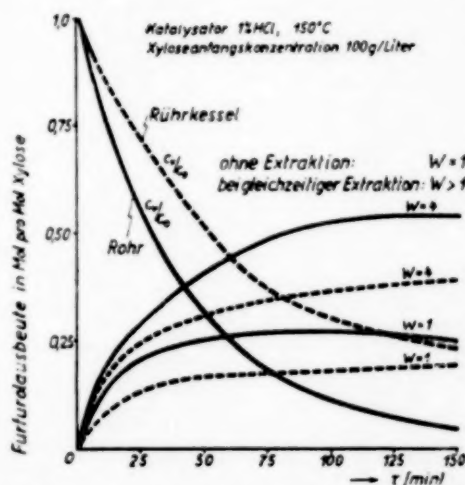
$W_{(ber.)}$	$W_{(exp.)}$
3,2	3,3
5,4	5,3
3,1	3,6
3,5	3,9
3,9	4,3

Die Übereinstimmung der Werte zeigt darüber hinaus, dass die vereinfachende Voraussetzung der völligen Einstellung des Phasengleichgewichtes bei der relativ langsamen Furfurolbildungsreaktion durchaus gerechtfertigt war.

## V. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

An einfachen Modellreaktionen und an einem aktuellen Beispiel aus der chemischen Industrie wurde gezeigt, wie man aus den beiden Grundbeziehungen, der Materialbilanz und der Reak-

tionsgeschwindigkeit, den Grad des chemischen Umsatzes sowie die Form und die Grösse von Reaktoren für Gemischphase-Reaktionen vorausberechnen kann. Sobald man von den einfachen Reaktionen 1. Ordnung zu Reaktionen höherer Ordnung übergeht, können die Bilanzgleichungen so kompliziert werden (nichtlineare Gleichungs- bzw. Differentialgleichungssysteme), dass es ratsam ist, zur Lösung des Problems Rechenautomaten einzusetzen.



im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit in der Phase gross genug, so dass diese vereinfachende Voraussetzung gerechtfertigt ist. In einer späteren Arbeit soll der Einfluss des Stofftransportes auf den chemischen Umsatz von Gemischphase-Reaktionen behandelt werden.

Anmerkung — Herrn Prof. Dr. K. SCHOENEMANN sei an dieser Stelle für die wertvollen Anregungen zur Bearbeitung des Problems und Herrn Dipl. Chem. K. H. SIMMROCK für seine experimentelle und theoretische Mitarbeit bei der Aufklärung der Furfurolbildung gedankt.

(Eingetroffen: den 3 Januar 1957)

#### VERZEICHNIS DER SYMBOLE

$A, B, P, \dots$	Reaktanden bzw. Reaktionsprodukte	$V$	Volumenanteil einer Phase im Reaktionsraum bezogen auf das gesamte Reaktionsvolumen
$a, b, c, p, \dots$	Konzentrationen an $A, B, C, P \dots$ (Mol/Volumeneinheit)	$W$	Verteilungswert ( $W = 1 + K \cdot V_a/V_b$ )
$f$	Ausbeute bezogen auf eingesetztes Ausgangsmaterial	$x$	Umsetzungsgrad bezogen auf die Konzentration an Ausgangsmaterial
$k_1, k_2$	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung		Molenbruch (in Verbindung mit dem Aktivitätskoeffizienten $\gamma$ )
$k'$	Geschwindigkeitskonstante einer Folgereaktion	<i>Indices</i>	
$K$	Verteilungskoeffizient	$n$	Nummer des Rührkessels in einer Rührkesselskaskade
$q$	volumetrischer Durchsatz (Volumen/Zeiteinheit)	$R$	Raffinatphase
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	$L$	Lösungsmittelphase
$t$	Zeit	$o$	Anfangszustand
$\tau$	mittlere Verweilzeit	$v$	vergehender Stoff

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] HUGEN, O. A. und WATSON, J.; *Chemical Process Principles* S. 1053.
- [2] KIRILLOV, N. J.; *J. Angew. Chem. USSR* 1945 **18** 381.
- [3] KOBE, K. H. und MITARB.; *Ind. Eng. Chem.* 1956 **48** 1298-1315.
- [4] SCHOENEMANN, K.; *Dechema Monogr.* 1957 **29**.
- [5] HOFMANN, H.; *Dissertation* Darmstadt 1954.
- [6] SIMMROCK, K. H.; *Dissertation* Darmstadt 1957

#### DISKUSSION

Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE:

Am Seite 120 wird die Gemischphase-Reaktion 2. Ordnung:  $A + B \xrightarrow{k_2} C$  (wobei  $da/dt = -k_2 ab$ ) erwähnt. Man hat dabei die Möglichkeit, entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zu arbeiten. Im Falle des Gegenstromverfahrens und bei äquimolekularen Mengen  $A$  und  $B$ , wobei  $a_0 = ab_0$ , ist abzuleiten, dass

$$\frac{k_2 \tau}{\alpha} = \frac{n}{a_0 + a_n} \left[ \left( \frac{a_0}{a_n} \right)^{2/n} - 1 \right]$$

$n$  = Stufenzahl

$\tau$  = Zeit im Reaktor

Für  $n \rightarrow \infty$ , bekommt man  $\frac{k_2 \tau}{\alpha} = \frac{2}{a_0 + a_r} \ln \frac{a_0}{a_r}$

Beim Gleichstromverfahren sind die Gleichungen zweiter.

Ordnung nicht mehr einfach zu lösen. Man kann jedoch eine Anzahl ausgearbeiteter Daten mit Kurven in *Chem. Eng.* **62**, p.198, Dec. 1955 (T. M. JENNEY) finden.

Dr. H. HOFMANN:

Das Problem in diesem Falle scheint mir zu sein, welches  $\tau$  man verwenden sollte in der von JENNEY angegebenen Gleichung. Ich habe JENNEY geschrieben und er antwortete, dass er Reaktionen in Gedanken hätte wie die Chlorierung von Benzol, wo die zweite Phase eine Gasphase ist. Dann soll  $\tau$  bezogen werden auf die Flüssigkeitsphase.

Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE:

In den Formeln findet man das Produkt  $k_2 \tau$ ;  $k_2$  und  $\tau$  sind dann beide bezogen auf die Phase, in der die Reaktion stattfindet.

Dr. H. HOFMANN:

Damit bin ich einverstanden.

VOL.  
8  
1958

*Fourth Session*

## REACTOR EFFICIENCY AND STABILITY

*Chairman:* Dr. Ir. A. KLINKENBERG

*Rapporteur:* Ir. W. VAN ASSELT



VOL  
8  
195

# Optimum temperature sequences in reactors

by Professor K. G. DENBIGH\*

**Résumé**—On passe en revue les travaux antérieurs de plusieurs auteurs sur les profils de température les plus favorables pour des réactions exothermiques réversibles et des réactions de dégradation.

Quelques nouveaux calculs servent à illustrer les grandes augmentations de rendement qui peuvent être réalisées si l'on emploie la succession la plus favorable des températures dans des cas où il faut éviter des réactions secondaires.

**Zusammenfassung**—Eine kurze Übersicht der früheren Arbeit verschiedener Forscher über reversible exothermische Reaktionen und Abwertungsreaktionen wird gegeben.

Einige neuen Berechnungen illustrieren die grosse Zunahme der Ausbeuten, die sich in Fällen von konkurrierenden Nebenreaktionen durch optimale Temperaturstufung erzielen lässt.

**Summary**—The earlier work of various authors on the optimum temperature profiles for reversible exothermic reactions and degradation reactions is briefly reviewed.

Some new calculations are put forward which illustrate the large increases in yield which may be obtained by use of an optimum sequence of temperatures in cases where there are competing side reactions.

## INTRODUCTION

ONE OF the advantages of continuous operation, as compared to batch, is that it is much easier to maintain a controlled change in the variables which determine the reaction rate, as reaction proceeds. Of these variables temperature is one of the most important and in ammonia synthesis, for example, valuable improvements have been achieved by maintaining a certain optimum temperature profile along the length of the reactor. And although it is temperature which is the theme of the present paper, it is worth remarking that it is not the only variable which may be usefully controlled. For example, in certain nitration reactions, carried out in continuous stirred tank reactors in series, improvements have been attained by making a change in the acid concentration from one tank to the next, by means of subsidiary feeds of weaker or stronger acids. In this instance, of course, the change in the variable is stepwise rather than continuous.

The advantages which may be obtained by the use of an optimum sequence of temperatures—which may be either stepwise or continuous—fall into two distinct categories:

- (1) improvement in the *output* of the reactor—

i.e. increase in the amount of reaction product per unit of time and volume,

- (2) improvement in the *yield* of the reaction, i.e. increase in the fraction of the reagent which is converted to the desired products, due to the suppression of unwanted side reactions.

The first of these has already been the subject of several papers in the literature and will therefore be reviewed only very briefly.

## OUTPUT PROBLEMS

The best-known example of the use of optimum temperature profiles is to be found in the reversible exothermic reactions; e.g. ammonia synthesis, sulphur dioxide oxidation and the "water gas reaction" between steam and carbon monoxide. For such reactions the effect of an increase of temperature is to *reduce* the value of the equilibrium constant (and thus the maximum conversion) but also to *increase* the speed of the forward reaction. Thus the thermodynamic and the kinetic factors are, in a certain sense, in opposition. Near the inlet to the tubular reactor, where the reacting gas is still far from equilibrium, it is advantageous to have a *high* temperature in order to favour the rate of the forward reaction, and near the outlet to the converter

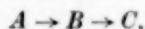
\* University of Edinburgh and Heriot-Watt College.

it is advantageous to have a rather *lower* temperature in order to favour the equilibrium. At each cross section of the reactor there is thus a certain optimum temperature which maximizes the output of the vessel.

The matter may also be expressed as follows in terms which are entirely kinetic: for a reversible exothermic reaction the effect of an increase of temperature is to increase the speed of the reverse reaction more than the forward reaction. The temperature should therefore be reduced progressively as the amount of reaction product increases.

For this type of reaction it is comparatively easy to set up the theory of the optimum temperature profile and to calculate the numerical value of the optimum temperature as a function of distance along the reactor. The problem was first discussed by TEMKIN and PYZHEV [1], and subsequently by DENBIGH [2], ANNABLE [3] and CALDERBANK [4]. The design of a reactor to conform to the optimum profile is, of course, a difficult problem in heat transfer but it is understood that a good approximation has been made in certain ammonia synthesis plants and has resulted in a considerable increase in output.\*

A problem of a somewhat similar character occurs in "degradation reactions", i.e. the class of reactions in which the required product can react further to give waste products. Consider the sequence of two irreversible reactions,



in which *B* is the required product and *C* represents a substance or substances formed by degradation. Let it be supposed that the temperature coefficient of the reaction  $A \rightarrow B$  is positive, but is smaller than that of the reaction  $B \rightarrow C$ . Intuitively it seems clear that the temperature should initially be high, in order to accelerate the first reaction and thus to obtain a large output from a given volume,

\* With regard to the details of the theory, Prof. AMUNDSON has pointed out to the author that eq. (39) in reference [2] should strictly have been differentiated at constant partial pressures, rather than at constant concentrations. This arises from the fact that the total pressure is approximately constant along the length of the reactor. This correction alters somewhat the form of the subsequent equations, but does not have much effect on the numerical solution.

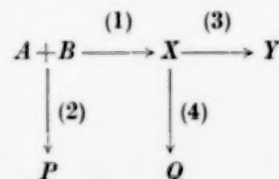
but that the temperature should subsequently be diminished, as *B* accumulates, in order to utilize the fact that a reduction of temperature slows down the reaction  $B \rightarrow C$  more than the reaction  $A \rightarrow B$ . Therefore there should again be an optimum sequence of temperatures, diminishing continuously from the inlet of the reactor. In fact the reversible reactions previously discussed are a special case of the degradation reactions with *C* identical with *A*—i.e.  $B \rightarrow C$  becomes the "reverse reaction".

However the theory of the optimum temperature profile for the degradation reactions is much more difficult. It has been discussed recently by BILOUS and AMUNDSON [5] and these authors have obtained numerical solutions to the problem of the optimum temperature profile by use of an electronic computer. It seems however that there is scope for further work on this problem, for BILOUS and AMUNDSON point out very candidly that their own treatment leads to a peculiar paradox: namely that there appears also to be an optimum profile of diminishing temperatures for the case where the reaction  $A \rightarrow B$  has a *greater* temperature coefficient than the reaction  $B \rightarrow C$ . This is not what would be expected intuitively.

#### YIELD PROBLEMS

Under this heading we are concerned with the question whether an optimum sequence of temperatures can increase the *yield* of a reaction, i.e. the fraction of the reagent converted to the desired product, quite irrespective of whether this sequence of temperatures might possibly reduce the output of the plant.

In a great many organic reactions there are transient intermediates. There are also side reactions which give rise to unwanted by-products, such as carbon dioxide, tarry substances, etc. Such processes can thus be expressed symbolically:



where *Y* is the desired product, *X* is an intermediate (which may be either a free radical or a metastable

molecule) and  $P$  and  $Q$  are the products of side reactions. Thus, on account of the latter, the yield of  $Y$  can never be 100% and may be very much lower. On account of the cost of the raw materials,  $A$  and  $B$ , an improvement in the yield may often be a much more important economic factor than an increase in the output of a given volume of plant.

It is evident that the yield is higher the greater is the speed of reaction 1 relative to reaction 2 and of reaction 3 relative to reaction 4. Ideally one should therefore look for selective catalysts, but these are not easily found. As a result of practical experience in explosives production (which cannot be discussed in detail), the author is convinced that a valuable alternative is the use of a controlled sequence of temperatures.

Let it be supposed that reaction 1 has a lower temperature coefficient than reaction 2. Then as far as the competition of reactions 1 and 2 are concerned, a low temperature will tend to increase the yield. Let it be supposed however that reaction 3 has a higher temperature coefficient than reaction 4. A high temperature will therefore favour the conversion of  $X$  into  $Y$  rather than into  $Q$ . Thus, considering both factors together, the temperature should be fairly low during the initial stages of reaction, whilst  $X$  is accumulating, but should be much higher during the later stages of reaction when the main reactions are the conversion of  $X$  into  $Y$  or  $Q$ . However, since all four reactions are actually taking place simultaneously, although to varying extents, the temperature should be increased progressively. In brief, if the reaction were carried out in a tubular reactor, there would be an optimum temperature profile for highest yield.

In the converse situation where the reaction 1 has a higher temperature coefficient than reaction 2 and reaction 3 has a lower temperature coefficient than reaction 4, the optimum profile should be one of falling temperatures along the path of reaction.\*

The full mathematical analysis of this problem for the case of a tubular reactor, which allows a continuous variation of temperature, is certainly

\* The remaining two cases concerning the temperature coefficients require, of course, either uniformly high or uniformly low temperatures, and are not of interest in the present discussion.

immensely more difficult than either of the examples discussed under the previous heading. Instead of discussing the tubular reactor, we shall therefore suppose that the reaction process is carried out in two continuous stirred tank reactors in series. It will be shown that the problem can be solved for such a system and that the yield can in fact be increased very considerably by holding one tank at a different temperature from the other.

A system of this type is, of course, an entirely practical means of performing the reaction on the large scale—although it would be preferable to use more than two stirred tank reactors in series, in order to reduce the total volume. However, it is probably fairly safe to generalize from the example of two tanks to the case of three or more, and the tubular reactor itself may be regarded as an infinite sequence of stirred tank reactors, each of infinitesimal volume.

For simplicity, each of the four reactions will be assumed to be first order: thus the speed of reactions 1 and 2 will be taken as proportional to the concentration of reagent  $A$  and the speed of reactions 3 and 4 as proportional to the concentration of  $X$ . This might occur if there is a large excess of reagent  $B$  and a large excess of the substance with which  $X$  reacts, e.g. the solvent, or a second molecule of  $B$ .

Let  $a$ ,  $x$  and  $y$  be the stationary concentrations of  $A$ ,  $X$  and  $Y$  in the first tank and let  $a'$ ,  $x'$  and  $y'$  be the corresponding concentrations in the second tank. Let  $G$  be the volume rate of flow (assumed approximately constant, as for a liquid phase reaction) and let  $V$  and  $V'$  be the volumes of the reacting fluid in the first and second tanks respectively.

The mass balance equations for substances  $A$ ,  $X$  and  $Y$  in the first tank are

$$M_a = Ga + Va(k_1 + k_2) \quad (1)$$

$$Gx = V(k_1a - k_3x - k_4x) \quad (2)$$

$$Gy = Vk_3x, \quad (3)$$

where  $M_a$  is the molar feed rate of  $A$ . Similarly for the second tank

$$Ga = Ga' + V'a'(k_1' + k_2') \quad (4)$$

$$Gx' = Gx + V'(k_1'a' - k_3'x' - k_4'x') \quad (5)$$

$$Gy' = Gy + V'k_3'x'. \quad (6)$$

in these equations  $k_1$  and  $k_1'$  refer to the velocity constants of the reaction  $A + B \rightarrow X$  in the first and second tanks respectively, as determined by the prevailing values of the temperatures. Similarly with regard to  $k_2, k_2'$  etc.

Since the rate at which the useful product  $Y$  leaves the system is  $Gy'$  moles per unit time, the yield of the reaction is

$$\Phi = Gy'/M_a \quad (7)$$

It will now be supposed that the time of passage in the second tank is large enough for reaction to be virtually complete. With this assumption the terms  $Ga'$  and  $Gx'$  in eqs. (4) and (5) respectively can be neglected by comparison with the other terms. By elimination between the above equations we thus obtain the following equation for the yield:

$$\Phi = \frac{tk_1\{tk_1r_3(1+r_4')+1\}(1+r_2')+1+tk_1r_3(1+r_4)}{(1+r_2')(1+r_4)\{1+tk_1(1+r_2)\}\{1+tk_1r_3(1+r_4)\}} \quad (8)$$

where  $t = V/G$ , the time of passage in the first tank, and  $r_2$  etc. denote the following ratios of velocity constants:

$$r_2 = k_2/k_1$$

$$r_3 = k_3/k_1$$

$$r_4 = k_4/k_3$$

$$r_2' = k_2'/k_1'$$

$$r_4' = k_4'/k_3'$$

The yield is thus independent of the time of passage,  $V/G$ , in the second tank (due to the assumption of virtually complete reaction) but does depend on  $t = V/G$ , the time of passage in the first tank. Now what is being aimed at is to increase the yield by holding the tanks at different temperatures. In the absence of a complete mathematical analysis, it seems likely that the best holding time under the temperature conditions of the first tank will be approximately equal to the time needed for the concentration of the intermediate substance  $X$  to pass through its maximum. This statement has not been proved, but it seems a reasonable assumption and, in any case, there is complete freedom in regard to the choice of  $t$ .\*

From eqs. (1) and (2):

$$x = \frac{tk_1M_a}{G\{1+tk_1(1+r_2)\}\{1+tk_1r_3(1+r_4)\}} \quad (9)$$

and thus  $x$  has a maximum value at a time  $t_m$  given by

$$t_m = \frac{1}{k_1\sqrt{\{r_3(1+r_2)(1+r_4)\}}} \quad (10)$$

We shall therefore choose this value of  $t$  as the time of passage in the first tank. Substituting in eq. (8) and simplifying, we thus finally obtain the yield as:

$$\Phi = \frac{r_3^{\frac{1}{2}}(1+r_2)(1+r_4)+r_3^{\frac{1}{2}}(1+r_2')(1+r_4')+(1+r_2'+r_3+r_3r_4)(1+r_2)^{\frac{1}{2}}(1+r_4)^{\frac{1}{2}}}{(1+r_2)^{\frac{1}{2}}(1+r_4)^{\frac{1}{2}}(1+r_2')(1+r_4')\{(1+r_2)^{\frac{1}{2}}+r_3^{\frac{1}{2}}(1+r_4)^{\frac{1}{2}}\}^2} \quad (11)$$

In the special case where the temperatures are equal in the two tanks,  $r_2' = r_2$  and  $r_4' = r_4$ ; under these conditions equation (11) reduces to

$$\Phi_{iso} = \frac{1}{(1+r_2)(1+r_4)} \quad (12)$$

and this has a maximum value at a particular temperature, which is therefore the best temperature for *isothermal* operation.

The velocity constants are exponentially dependent on the temperature and their ratios  $r_2, r_2'$ , etc. may therefore be written as the following functions of  $T$  and  $T'$ , the temperatures in the first and

\* Since this paper was drafted, one of my Edinburgh colleagues, Mr. R. ARIS, has demonstrated that the optimum time in the first tank is somewhat less than the time  $t_m$  used above, but the effect of this is to increase the maximum yield only very slightly. The yield is evidently not very sensitive to the choice of  $t$ .



second tanks respectively, together with the constants  $c_2$ ,  $b_2$ , etc.:

$$\left. \begin{aligned} r_2 &= \frac{k_2}{k_1} = c_2 e^{b_1/T} \\ r_3 &= \frac{k_3}{k_1} = c_3 e^{b_1/T} \\ r_4 &= \frac{k_4}{k_3} = c_4 e^{b_3/T} \\ r_2' &= \frac{k_2'}{k_1'} = c_2' e^{b_1'/T'} \\ r_4' &= \frac{k_4'}{k_3'} = c_4' e^{b_3'/T'} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

For known values of the  $b$ 's and  $c$ 's the yield of the reaction may thus be calculated from eq. (11) for any chosen temperatures  $T$  and  $T'$ .

#### NUMERICAL EXAMPLE

By way of an example we shall choose

$$\begin{aligned} c_2 &= 10^4, & c_3 &= 10^{-2}, & c_4 &= 10^{-4} \\ b_2 &= -3000^\circ, & b_3 &= 0, & b_4 &= +3000^\circ \end{aligned}$$

Physically these values are quite reasonable; thus a value for  $b_4$  of  $3000^\circ$  means that the activation energy of reaction 3 is about 6000 calories per mole greater than the activation energy of reaction 4.

Consider first of all the isothermal case, i.e. when the tanks are maintained at the same temperature. By substituting (13) in (12) and differentiating, and using the above numerical values for the constants, it is found that the best temperature for isothermal operation is

$$T = 326^\circ\text{K}$$

and the corresponding maximum value of the isothermal yield,  $\Phi_{\text{iso}}$ , is

$$\Phi_{\text{iso}} = 0.25 \text{ (i.e. 25\%)}$$

Under conditions of unequal temperatures in the two tanks, the yield may be calculated numerically by solving eq. (11). This has been done by holding  $T'$  constant at a particular value and calculating  $\Phi$  at various values of  $T$ ; this was followed by a similar solution for a second value of  $T'$ , and so on.

The results are shown in the figure and it will be

seen at once that yields may be obtained which are at least twice as large as the best value (25%) for isothermal operation.

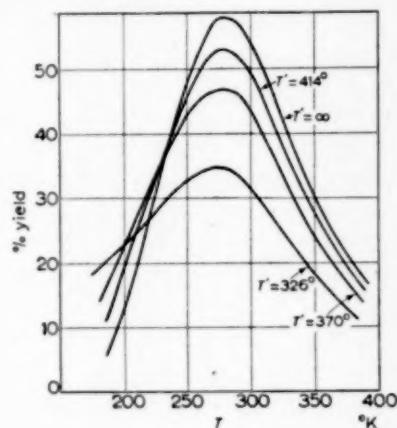


FIG. 1.

With the values of the constants as chosen above there is an optimum value for  $T$ , but not for  $T'$ , i.e. the maximum yield increases progressively with increase of  $T'$ . However by far the greater part of the gain in yield may be obtained for a comparatively small increase in  $T'$ . Thus it will be seen from the figure that a yield of 53% may be obtained by fixing the temperature of the first tank at  $280^\circ\text{K}$  ( $7^\circ\text{C}$ ) and the temperature of the second tank at  $414^\circ\text{K}$  ( $141^\circ\text{C}$ ). This would be entirely practicable if the reaction were carried out in a suitable solvent. Although the theory has not been extended to the case of *three* tanks, it may be expected that a further increase of yield might be obtained, by using temperatures of, say,  $300^\circ\text{K}$ ,  $320^\circ\text{K}$  and  $410^\circ\text{K}$  respectively.

It may be noted that the value of the ratio  $r_3$  (chosen as  $10^{-2}$  in the example above) determines the speed of the reaction  $X \rightarrow Y$  as compared to the speed of the reaction  $A \rightarrow X$ . Thus when this ratio is small, the formation of the intermediate  $X$  is much more rapid than its conversion into the final product  $Y$  (for equal concentrations). This implies a virtual segregation of the two reactions, i.e. for a suitable choice of the time of passage, the process  $X \rightarrow Y$  hardly occurs at all in the first tank, but completes itself in the second. It is clearly under these conditions that a difference of temperatures

between the two tanks will have the largest effect. Conversely for large values of the ratio  $r_3$ , the extent to which the reactions can be segregated is much reduced and the temperature difference will thus have a smaller effect.

This has been confirmed by solving eq. (11) for the same values of  $c_2$ ,  $c_4$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  and  $b_4$  as above, but putting  $c_3 (= r_3)$  equal to 1 in place of  $10^{-2}$ . The best yield was found to be only very slightly higher than for isothermal operation, but it is of interest that there was now an optimum temperature (ca. 350° K) for the second tank, as well as an optimum for the first. This is as might be expected.

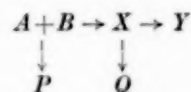
### DISCUSSION

From the above example it will be seen that very substantial increases in yield may be obtained by using a controlled sequence of temperatures. This applies the more forcibly the greater is the speed of the reaction  $A \rightarrow X$  relative to the speed of the reaction  $X \rightarrow Y$  since this is conducive to their segregation.

Intuitively it seems likely that the advantages of non-isothermal operation will also increase with larger differences in the activation energies of the main reactions as compared to the side reactions, i.e. larger magnitudes of  $b_2$  and  $b_4$ . These quantities were chosen as  $-3000^\circ$  and  $+3000^\circ$  in the above example (i.e. differences of activation energies of 6000 calories per mole), but considerably larger values might occur in certain reactions.

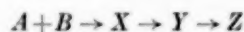
Of course in a great many actual instances of

complex organic reactions the kinetics will not be known in sufficient detail to make possible a quantitative application of the theory. In fact the nature of the transient intermediates themselves may be quite unknown. However, it is evident that the reaction scheme



is a very general one, and in any process of manufacture where there is scope for the improvement of the yield it will therefore be worth while to carry out a hit-and-miss experimental trial of various sequences of rising or falling temperatures. A method of this kind was adopted by the author and his colleagues in the production of a certain explosive by a nitration reaction, and was found to be remarkably successful.

In place of a steadily rising or falling sequence of optimum temperatures, it may occur that this "optimum profile" itself passes through one or more maxima or minima. This might occur if there is more than one intermediate in the overall reaction:



Finally it may be worth emphasizing that a tubular reactor, which allows of a continuous variation of temperature along its length, may be expected to give appreciably better results than a sequence of continuous stirred tank reactors, since in the latter the temperature sequence is necessarily discontinuous.

(Received: 24 November 1956)

### NOTATION

$a, x, y$	concentrations of substances $A, X$ and $Y$ in first tank	$k_1', k_2'$ , etc.	velocity constants of reactions 1, 2, etc. in second tank
$a', x', y'$	concentrations of substances $A, X$ and $Y$ in second tank	$r_1, r_2$ , etc.	ratios of velocity constants
$b_1, b_2$ , etc.	constant related to difference of activation energies of reactions	$T, T'$	temperatures in °K of first and second tanks respectively
$c_1, c_2$ etc.	ratio of non-exponential factors of reactions	$t (= V/u)$	time of passage in first tank
$M_A$	molar feed rate of substance $A$	$G$	volume rate of flow
$k_1, k_2$ , etc.	velocity constants of reactions 1, 2, etc. in first tank	$V, V'$	volumes of fluid in first and second tanks respectively
		$\Phi$	reaction yield

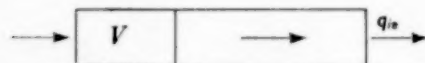
## REFERENCES

- [1] TEMKIN and PYZHEV; *Acta Physicochim. URSS* 1940 **12** 327.  
 [2] DENBIGH; *Trans. Faraday Soc.* 1944 **40** 352.  
 [3] ANNABLE; *Chem. Eng. Sci.* 1952 **1** 145.  
 [4] CALDERBANK; *Chem. Eng. Prog.* 1953 **49** 585.  
 [5] BILOUS and AMUNDSON; *Chem. Eng. Sci.* 1956 **5** 81, 115.

## DISCUSSION

Dipl. Ing. Fr. HORN:

Herr Prof. DENBIGH hat an einem Beispiel gezeigt, dass die Ausbeute an dem gewünschten Endprodukt stark vom Temperaturverlauf längs des Reaktionsweges abhängen kann. Die optimale Temperaturverteilung lässt sich ebenso wie für die Kaskade auch für das Reaktionsrohr ohne Rückvermischung berechnen. Die Schwierigkeit dieser Rechnung hängt im wesentlichen nur von der Anzahl der stochiometrisch unabhängigen Reaktionen ab (Abb. 1).



$$\frac{dq_1}{dV} = f_1(q_1, q_2, q_3, T)$$

$$\frac{dq_2}{dV} = f_2(q_1, q_2, q_3, T)$$

$$\frac{dq_3}{dV} = f_3(q_1, q_2, q_3, T)$$

Abb. 1

Bei drei solchen Reaktionen z.B. ist der Zustand des Reaktionsgemisches an jeder Stelle durch die Mengenströme von drei ausgewählten Komponenten ( $q_1, q_2, q_3$ ) und durch die Temperatur festgelegt, wenn die Mengenströme am Eingang oder am Ausgang bekannt sind und vom Druckabfall abgesehen wird. Aus Stoffbilanzen ergeben sich für die Mengenströme drei Differentialgleichungen. In ihnen bedeutet  $V$  entweder das Volumen oder die Katalysatormenge von Anfang des Reaktors bis zu der betrachteten Stelle. Die Funktionen auf der rechten Seite der Gleichungen sind die Bildungsgeschwindigkeiten der ausgewählten Komponenten. Sie lassen sich leicht angeben, wenn die Kinetik der ablaufenden Reaktionen bekannt ist.

Aus diesen Gleichungen kann man den Verlauf der Mengenströme und der Konzentrationen ohne weiteres errechnen, wenn die Temperatur als Funktion von  $V$  gegeben ist. Für den optimalen Reaktor ist diese Temperaturfunktion unbekannt und es muss daher, wenn das

System lösbar sein soll, zu den Differentialgleichungen für die Mengenströme noch eine weitere Beziehung, die Optimalbedingung, treten. Sie lässt sich bei  $n$  unabhängige Reaktionen durch das Verschwinden einer  $n+1$ -reihigen Determinante ausdrücken (Abb. 2). Bei drei Reaktionen

$$F(q_{1e}, q_{2e}, q_{3e}) \rightarrow \text{Extremwert.}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial q_{1e}} & \frac{\partial F}{\partial q_{2e}} & \frac{\partial F}{\partial q_{3e}} & 0 \\ \xi_{11} & \xi_{12} & \xi_{13} & \frac{\partial f_1}{\partial T} \\ \xi_{21} & \xi_{22} & \xi_{23} & \frac{\partial f_2}{\partial T} \\ \xi_{31} & \xi_{32} & \xi_{33} & \frac{\partial f_3}{\partial T} \end{vmatrix} = 0$$

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial V} = \sum_k \frac{\partial f_i}{\partial q_k} \xi_k,$$

Am Reaktorende:

$$\xi_{ik} \begin{cases} = 0 \text{ für } i \neq k \\ = 1 \text{ für } i = k \end{cases}$$

Abb. 2

ist es eine vierreihige Determinante. Die Optimalbedingung gilt hier für den allgemeinen Fall, dass nicht nur ein Mengenstrom sondern eine beliebige gegebene Funktion  $F$  der Mengenströme am Ausgang des Reaktors einen Extremwert annimmt. Das ist eine Aufgabe, die bei mehr als einem Endprodukt und bei Rückführproblemen vorkommen kann. Die Ableitungen der Funktion  $F$  nach den Mengenströmen am Ausgang und Null bilden die erste Zeile der Determinante. In der letzten Spalte stehen die Ableitungen der Bildungsgeschwindigkeiten nach der Temperatur. Ausserdem kommen in der Optimalbedingung noch  $n^2$  Hilfsfunktionen vor, die einem System von lin-

earen Differentialgleichungen mit bestimmten Randbedingungen für das Reaktorende genügen.

Hat man nur eine stochiometrisch unabhängige Reaktion wie z.B. ein Gleichgewicht



dann vereinfacht sich die Determinante zu

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial q_e} & 0 \\ \xi & \frac{\partial f}{\partial T} \end{vmatrix} = 0.$$

Schliesst man den praktisch bedeutungslosen Fall

$$\frac{\partial F}{\partial q_e} = 0$$

aus, dann wird  $\partial f / \partial T = 0$ .

Diese Gleichung ist seit langem bekannt, und besagt, dass im optimalen Reaktor an jeder Stelle die Umsetzungsgeschwindigkeit extremal sein muss.

Bei mehr als einer unabhängigen Reaktion kann man für die Ermittlung des optimalen Temperaturverlaufs das System der Differentialgleichungen für Mengenströme und Hilfsfunktionen und der Optimalbedingungen direkt numerisch oder graphisch integrieren. Man beginnt mit der Integration am Ende des Reaktors, die Optimalbedingung dient dann zur Berechnung der Temperatur und die restlichen Gleichungen dienen zur Ermittlung der Mengenströme und der Hilfsfunktionen an jeder Stelle. Man kann Hilfsfunktionen auch vor der Integration eliminieren und erhält dann Differentialgleichungen für die Temperatur und die Mengenströme allein, so wie sie Bilous und Amundson für verschiedene Beispiele abgeleitet haben.

Statt die Gleichungen zu integrieren kann man auch einen angenommenen oder experimentell ermittelten Temperaturverlauf mit der Optimalbedingung testen. Die Determinante verschwindet dann natürlich nicht und aus dem Verlauf ihres Wertes längs des Reaktors kann man schliessen wie die Temperaturverteilung in dem angenommenen Reaktor zu verändern ist, damit er sich dem optimalen Reaktor annähert.

Wird ausser der Temperatur auch das Reaktorvolumen bei gegebenen Durchsatz variiert, d.h. ist ein Reaktor mit optimalen Temperaturverlauf und Volumen gesucht, dann tritt zu der Optimalbedingung für die Temperatur, die

an jeder Stelle des Reaktors erfüllt sein muss noch eine weitere Optimalbedingung für das Reaktorende.

Die erwähnten Optimalbedingungen sind nur notwendige aber keine hinreichenden Bedingungen. Falls ein optimaler Reaktor für das formal angeschriebene Problem überhaupt existiert, dann kann er in der angegebenen Weise berechnet werden. Aber nicht jeder Lösung der Differentialgleichungen und der Optimalbedingungen muss ein optimaler Reaktor entsprechen. Für eine spezielle Aufgabe ist daher noch eine Diskussion der Lösung erforderlich.

Prof. K. G. DENBIGH:

It is difficult for me to comment on Dr. HORN's interesting contribution. In the short time available to him on the platform, he had to restrict himself to presenting his mathematics in a very schematic form. I am very much looking forward to seeing his work when it is published.

Dr. C. VAN HEERDEN:

In principle it is possible to calculate every system in which the temperature level is mainly determined by the reaction heat, in which, accordingly, relatively little heat is supplied from outside, and in which the process can only be realized after ignition.

If the stationary state of a reversible reaction is an equilibrium condition, the tendency of the reaction velocity to increase considerably at rising temperature is compensated by the counteracting effect of the reverse reaction.

For non-reversible reaction, in which this counteracting effect does not exist, the conversion of one of the components will become virtually complete at increasing temperature. The consequence of this circumstance for the temperature (sequence of temperature) in the reactor will always, to some degree, be in conflict with the desire to realize a sequence of temperatures at which the reaction rate is maximum throughout.

Prof. K. G. DENBIGH:

The consideration which Dr. VAN HEERDEN has brought forward represents an important limitation whenever the reaction is carried out under adiabatic conditions. I would remark, however, that there is no necessity for reactions to be carried out adiabatically and whenever there are advantages to be gained by adopting a controlled sequence of temperatures, such as I have described, it is always possible to put heat into the system, or to remove it, in such a way as to attain the optimum sequence. In certain instances there may be practical difficulties in achieving the optimum sequence, but I think none of principle.

# The character of the stationary state of exothermic processes

by Dr. C. VAN HEERDEN\*

**Résumé**—Le niveau des températures de processus exothermiques est, dans quelques cas, totalement et, dans la plupart des cas, au moins partiellement déterminé par la chaleur de réaction elle-même.

Etant donné la dépendance exponentielle de la vitesse de réaction de la température, ces processus révèlent, pour un système déterminé de conditions limitées, plusieurs états stationnaires, à savoir: deux états stables, un à température basse et à faible degré de conversion et un à température élevée et à un degré de conversion élevé, entre ces deux se trouvant un état instable.

Ceci dépend de la condition que la chaleur reflue par le trajet de la réaction. Ce reflux peut être produit par convection (réacteur mélangeur), par conduction (flamme) ou par échange de chaleur (p.e. entre l'entrée et la sortie).

En admettant une simple équation de vitesse d'Arrhenius de l'ordre un on a examiné plusieurs cas: le mélangeur idéal, un réacteur à „piston-flow“ avec échange de chaleur entre entrée et sortie et un réacteur à „piston-flow“ avec conduction de chaleur longitudinale. On peut constater que le caractère des systèmes susdits, c'est à dire soit un état stable, soit deux états stables avec un état d'ignition interposé dépend de la valeur de deux paramètres sans dimensions: l'augmentation adiabatique de la température pour la conversion totale et la température nécessaire à réaliser un degré de conversion  $1/e$ , les deux grandeurs étant exprimées en des unités  $E/R$ .

**Zusammenfassung**—Das Temperaturniveau exothermer Prozesse wird in einigen Fällen vollständig und in den meisten Fällen mindestens zum Teile durch die Reaktionswärme selber bedingt.

Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur weisen diese Prozesse häufig verschiedene stationäre Zustände für ein bestimmtes System von Randbedingungen auf: zwei stabile Zustände, einer bei niedriger Temperatur und niedrigem Umwandlungsgrad und einer bei hoher Temperatur und hohem Umwandlungsgrad, und dazwischen ein unstabiler Zündungszustand.

Voraussetzung dafür ist ein Rückfließen von Wärme über den Reaktionsweg. Dieses Rückfließen ist auf Konvektion (Mischreaktor), Leitung (Flamme) oder Wärmeaustausch (z.B. zwischen Ein- und Austritt) zurückzuführen.

Unter der Annahme einer einfachen Arrhenius'schen Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung werden verschiedene Fälle betrachtet: der Idealmischer, ein „piston-flow“-Reaktor mit Wärmeaustausch zwischen Ein- und Austritt und ein „piston-flow“-Reaktor mit Wärmeleitung in der Längsrichtung. Es kann nachgewiesen werden, dass der Charakter des Systems, d.h. entweder ein stabiler Zustand, oder zwei stabile Zustände mit einem dazwischenliegenden Zündungszustand von dem Wert zwei dimensionsloser Parameter abhängt: dem adiabatischen Temperaturanstieg für vollständige Umwandlung und der zur Erzielung eines Umwandlungsgrads  $1/e$  erforderlichen Temperatur, wobei beide Größen in den Einheiten  $E/R$  ausgedrückt werden.

**Summary**—The temperature level of exothermic processes is in some cases completely and in most cases at least partly determined by the heat of reaction itself.

Because of the exponential dependency of the reaction rate on temperature, these processes very often have different stationary solutions for a given set of boundary conditions: two stable solutions, one at low temperature and low degree of conversion and one at high temperature and high degree of conversion, and in between an unstable ignition state.

A necessary condition for this is a feed back of heat along the reaction path. This feed back may be due to convection (mixed reactor), conduction (flame) or to heat exchange (e.g. between outlet and inlet).

Assuming a simple first-order Arrhenius rate equation different cases are considered: the ideal mixer, a piston-flow reactor with heat exchange between outlet and inlet, and a piston-flow reactor with longitudinal conduction of heat. It can be shown that the character of the system, that is to say either one stable solution, or two stable solutions with an ignition state in between, depends on the value of two dimensionless parameters: the adiabatic temperature rise for complete conversion and the temperature necessary to obtain a degree of conversion  $1/e$ , both temperatures being expressed in units  $E/R$ ,  $E$  being the activation energy.

\* Centraal Laboratorium der Staatsmijnen in Limburg, Geleen.



## INTRODUCTION

IN CONTINUOUS exothermic processes where the required temperature level is completely or partly maintained by the heat of reaction itself, a stationary state with a high degree of conversion can often be achieved only after previous ignition. For such systems there exist three stationary states, all of which satisfy the boundary conditions concerned. Two of these states are stable; one of them is characterized by a low temperature and a negligible degree of conversion, the other by a high temperature and practically complete conversion. In between these states there is an unstable one which corresponds with the ignition [1, 2].

The background of this dual character may be made clear with the example of the adiabatic continuous mixed reactor. Introducing the reactor temperature as parameter, the heat of reaction may, for any given reaction mixture and any given residence time, be represented by an S-shaped curve as schematically illustrated in Fig. 1.

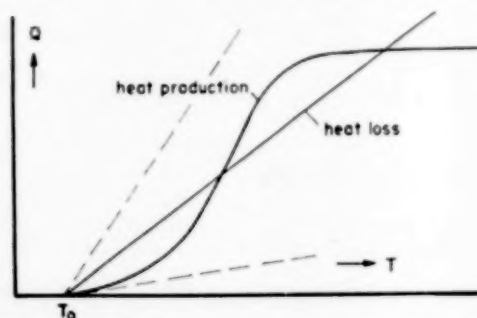


FIG. 1. Schematic diagram of the heat balance in a mixed reactor.

The curve owes its shape on the one hand to the exponential increase of the reaction rate with the temperature, and on the other hand to the existence of an upper limitation due to complete conversion. For this adiabatic case the amount of heat carried away is exclusively determined by the difference in sensible heat between inlet and outlet flow; to a first approximation, therefore, it may be represented by a straight line intersecting the abscissa at  $T_0$  (inlet temperature).

The diagram of Fig. 1 clearly shows that the system considered involves the possibility that three stationary states will occur. Whether these

states do occur or not depends on the relative position of the S-curve and the straight line. This relative position is entirely determined by the choice of the working conditions on the one hand (inlet temperature, concentrations, residence time) and by the reaction kinetics on the other.

However, this does not at all imply that every exothermic process, the temperature level of which is partly determined by the heat of reaction itself, should in principle always involve the possibility that more than one stationary state may occur. AMUNDSON [1] has pointed out that an exothermic process operated in ideal piston flow in a continuous reactor always has one stationary state, which is determined by the boundary conditions (inlet temperature, wall temperature) and the reaction kinetics. Under certain conditions, however, this stationary state may be extremely susceptible to minute changes in the external parameters; as a result a very small change in inlet or wall temperature will have a very great effect on, for example, the temperature distribution and the degree of conversion ("parametric sensitivity").

The equations by which the system is described can only have more than one mathematical solution if there is a certain amount of feed back of heat along the reaction path. In the case of the mixed reactor there is a complete exchange of heat between all the points of the reaction path. For continuous reactors with piston flow, this feed back of heat may be—and often is—realized by heat exchange between the outlet and inlet streams. Well-known examples in industrial practice are the ammonia synthesis and the conversion of carbon monoxide with steam.

In addition to this intentional application of feed back, every flow of fluid has a certain degree of back diffusion of heat and mass. This may originate in the purely molecular motion of molecules for which the feed back of heat is characterized by the thermal conductivity. It may also be of a substantially convective character as in the case of turbulent flow or flow through packed beds; if so, it is expressed in terms of effective conductivity or diffusivity. This "natural" feed back is an intrinsic property of fluid flow; its significance will depend on the system considered.

The most striking example of a system the character of which is entirely determined by back diffusion is the flame. The essential condition on which the occurrence of stable flames depends is the conduction of heat by the gas mixture. It is well-known that back diffusion of radicals also plays an important role in flames. Fundamentally, however, we are concerned here with the same phenomenon: the feed back of some quantity which stimulates the reaction.

To obtain some understanding of the conditions under which an exothermic process may have more than one stationary state, we made a mathematical calculation of the three systems mentioned above:

- (a) Continuous mixed reactor.
- (b) Reactor with piston flow and heat exchange between outlet and inlet.
- (c) Piston flow with axial conductivity of heat.

For each of these three cases a discussion is given of the adiabatic system in which heat is carried away only by the sensible heat of the flowing fluids.

The reaction rate is always described by a simple first-order Arrhenius rate equation:

$$\frac{dC}{dt} = -Ck_{\infty}e^{-E/RT}. \quad (1)$$

Furthermore,  $\Delta T_{ad}$  is defined as the rise in the temperature of the reaction mixture due to complete adiabatic conversion:

$$\Delta T_{ad} = \frac{qC_0}{\rho c_p}, \quad (2)$$

and  $T_e$  as the temperature at which a degree of conversion  $1/e$  is obtained in the case of isothermal piston flow at the given residence time  $\tau$ .

From (1) it follows immediately that:

$$\exp\left(\frac{E}{RT_e}\right) = k_{\infty}\tau. \quad (3)$$

## 1. MIXED REACTOR

The mathematical equations for the mixed reactor are very simple (see Fig. 2).

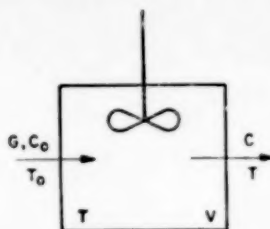


FIG. 2. Mixed reactor.

Material balance:

$$GC_0 = GC + VCk_{\infty}e^{-E/RT}$$

Heat balance:

$$qG(C_0 - C) = \rho Gc_p(T - T_0)$$

Writing  $T/\Delta T_{ad}$  as  $\vartheta$ , the heat balance gives:

$$C = C_0(1 + \vartheta_0 - \vartheta).$$

For the produced heat of reaction  $Q_r$  we thus find:

$$\begin{aligned} Q_r' &\equiv \frac{Q_r}{GC_0q} = k_{\infty}\tau(1 + \vartheta_0 - \vartheta)e^{-E/RT} = \\ &= (1 + \vartheta_0 - \vartheta)e^{1/\theta_e - 1/\theta_{ad}\vartheta} \end{aligned} \quad (4)^*$$

and for the amount of sensible heat carried away,  $Q_s$ ,

$$Q_s' \equiv \frac{Q_s}{GC_0q} = (\vartheta - \vartheta_0) \quad (5)$$

$$\text{where } \theta_e = \frac{RT_e}{E}, \theta_{ad} = \frac{R\Delta T_{ad}}{E}$$

$$\text{and } \theta_0 = \frac{RT_0}{E} = \theta_{ad}\vartheta_0.$$

The two heat quantities, that is to say their proportion to the maximum quantity available  $GC_0q$ , are expressed as functions of  $\vartheta$ , using as

\* Eq. (4) is derived from the heat production equation  $Q = qVkc \exp(-E/RT)$  using the heat balance for the elimination of  $c$ . This is the reason why the shape of the heat production curve in Fig. 3 differs from that in Fig. 1, where  $c$  is eliminated by means of the material balance. Eq. (4) is preferred only for mathematical convenience.

parameters the temperatures  $T_e$ ,  $\Delta T_{ad}$  and  $T_0$  expressed in units  $E/R$ .

The two temperature functions are schematically represented in Fig. 3. The right-hand member of

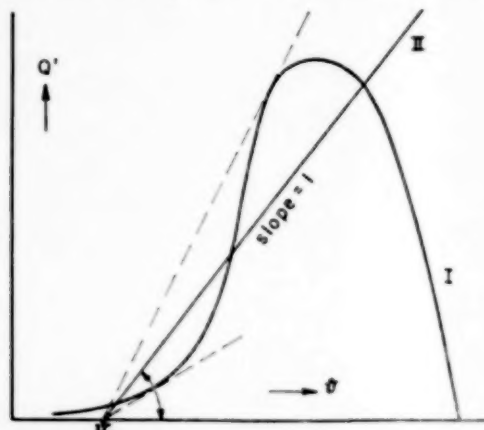


FIG. 3. Diagram mixed reactor.

- I. Heat production.
- II. Heat loss.

eq. (4) gives an asymmetrical bell-shaped curve, eq. (5) gives a straight line. The

points of intersection correspond to the stationary states.

It is a matter of straightforward calculation to determine at which values of the three parameters three intersection points are obtained or only one. The criterium is that the straight line II should be intermediate between the two dotted tangents. The method of calculation is relatively simple and will not be discussed here.

Fig. 4 shows the relationship between  $\theta_e$  and  $\theta_{ad}$  derived at various values of  $\theta_0$  as parameter, for each of the two border cases A and B corresponding with the two tangents of Fig. 3. For every value of  $\theta_0$  two curves are obtained, one for each of the two border cases. The curves enclose an area in which the system has three stationary states, two of them being stable. The A-curves correspond with border case A and the B-curves with border case B. In the area immediately above A-curves, the system has one stationary solution at a low degree of conversion and in the area immediately below the B-curves one stationary solution at a high degree of conversion. On the left of the shaded part, the two areas gradually merge into one another. The area between curves

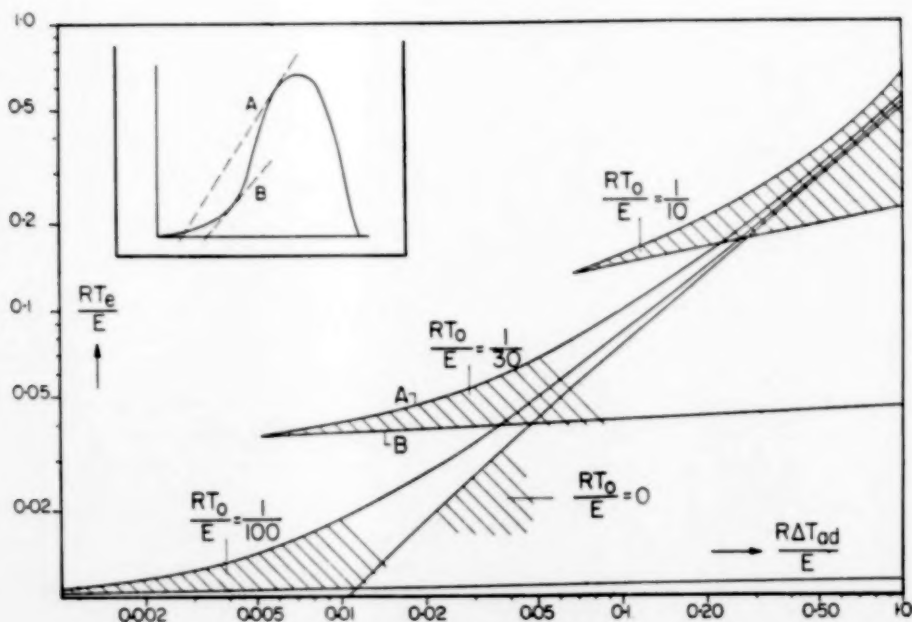


FIG. 4. Regions of autothermal reaction conditions for a mixed reactor.

# The character of the stationary state of exothermic processes

A and B has two stable, stationary solutions, one with a high and one with a low degree of conversion; the solution with a high degree of conversion can only be realized after ignition. For

processes which in industrial practice are operated autothermally, have been determined. The activation energy and the value of  $T_e$  were known from our own laboratory experiments, the  $\Delta T_{ad}$  values

Table 1

	$E$ (cal/mol)	$T_e$ (°K)	$\Delta T_{ad}$ (°C)	$T_0$ (°K)	$1/\theta_e$	$1/\theta_{ad}$	$1/\theta_0$	$H$
I ammonia synthesis	46,000	670	270	320	34	85	75	2.0
II CO-conversion	27,000	570	200	300	23	67	45	2.2
III SO <sub>2</sub> -oxidation	9,000	700	180	300	6.4	25	15	3
IV naphthalene oxidation	16,000	700	600	300	11.4	13.3	27	—
V ethylene flame (see part III)	14,600	800	860	300	9.1	8.5	25	—

$\theta_0 = 0$ , curve B has disappeared into infinity. This is due to the fact that the temperature derivative of the Arrhenius function at absolute zero is always nil.

The parameters of four well-known catalytic

could be easily calculated. The results have been compiled in Table 1.

Fig. 5 shows the locations of these points\* with reference to the corresponding  $\theta_0$ -curve. The three first points lie above the shaded area. This implies

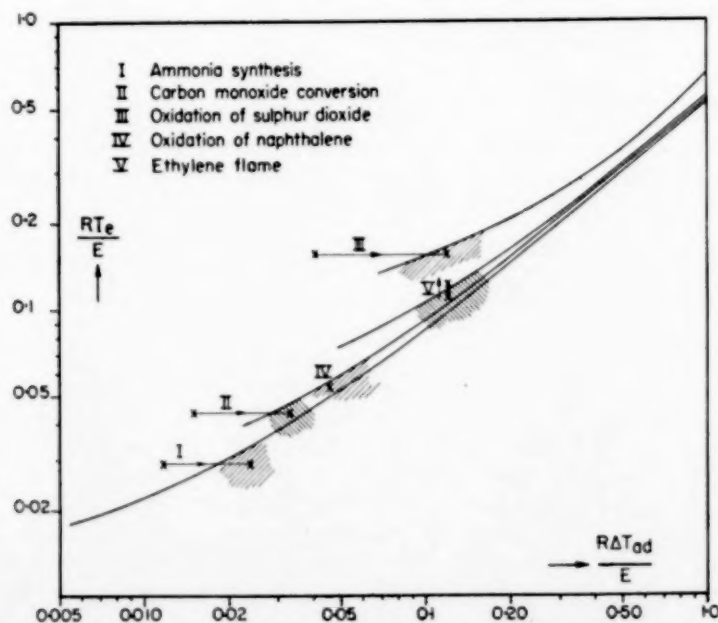


Fig. 5. Position of a number of processes relative to the region of autothermal conditions.

\* The location is given by the left-hand points. The shift to the right is explained in section II.

that the catalysts available do not enable these processes to be operated autothermally in a mixed reactor. Only the naphthalene oxidation lies within the shaded area and of all these processes this is indeed the only one which in practice may be carried out in a fluid bed reactor (a reasonable approximation of the mixed reactor) without having to depend on heat-exchange between outlet and inlet.

In the following section we shall see how these processes are affected by the introduction of a heat-exchanger between outlet and inlet.

## 2. PISTON FLOW WITH HEAT-EXCHANGE BETWEEN OUTLET AND INLET

The temperature distribution of an adiabatic reactor with piston flow and countercurrent heat-exchange between outlet and inlet is schematically represented in Fig. 6. The inlet temperature  $T_{in}$

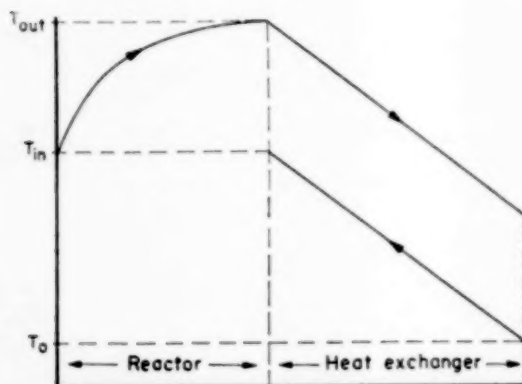


FIG. 6. Temperature distribution for a piston flow reactor with heat exchange.

of the reactor depends on the heat-exchanging capacity of the exchanger and on the temperature rise produced by the heat of reaction. This temperature rise in its turn, of course, highly depends on the value of  $T_{in}$ .

The heat-exchanging capacity  $H$  may be expressed in the quotient  $H = \frac{T_{out} - T_0}{T_{out} - T_{in}}$  which, to a first approximation, is independent of the temperatures realized.

At any point in the reactor the following expression holds:

$$-v \frac{dC}{dx} = k_{\infty} C e^{-E/RT} = \frac{v \rho c_p}{q} \frac{dT}{dx}$$

which, after introduction of the dimensionless quantities, may be rewritten as:

$$\frac{dT}{d\zeta} = (1 + \vartheta_{in} - \vartheta) e^{1/\vartheta - 1/\vartheta_{ad}\vartheta} \quad (6)$$

where:  $\zeta = x/L$ .

From this  $\zeta$  can be explicitly determined as an integral function of  $\vartheta_{in}$  and  $\vartheta_{out}$  after which, putting  $\vartheta = 1$ , the relationship between  $\vartheta_{out} - \vartheta_{in}$  and  $\vartheta_{in}$  may be calculated. The other relationship between  $\vartheta_{in}$  and  $\vartheta_{out}$  is given by the heat-exchange constant  $H$ .

All calculations must be carried out numerically; the method used will not be discussed. It may suffice here to mention a few results. Fig. 7 shows the result found for  $H = 4$  and  $\theta_0 = 0$  and 0.1 and for comparison the result obtained with the mixed reactor for the same values of  $\theta$ . With reference to the curves for the mixed reactor, the curves obtained for piston flow and heat exchange with  $H = 4$  are shifted a factor 4 over the entire range towards the side of lower  $\theta_{ad}$  values.

In retrospect this surprisingly simple result becomes immediately clear from the simple reasoning that the heat effect in the reactor, expressed as a temperature difference, is simply multiplied by 4 by the heat exchanger.

The temperature at every point in the mixed reactor is equal to the outlet temperature; consequently, the average temperature will be considerably higher than that in a piston flow reactor operated under corresponding conditions. On the other hand, the concentration at every point in the mixed reactor equals the low outlet concentration, so that its average value will be considerably lower than that in a piston flow reactor.

Evidently in the very wide range of  $\theta$ 's values considered by us, these two effects compensate each other practically entirely. The conclusion therefore is that the piston flow reactor with heat exchange may here be considered equivalent to the mixed reactor after multiplying the heat effect of the reaction by the heat-exchanging capacity of the exchanger. For heat-exchange in parallel



## The character of the stationary state of exothermic processes

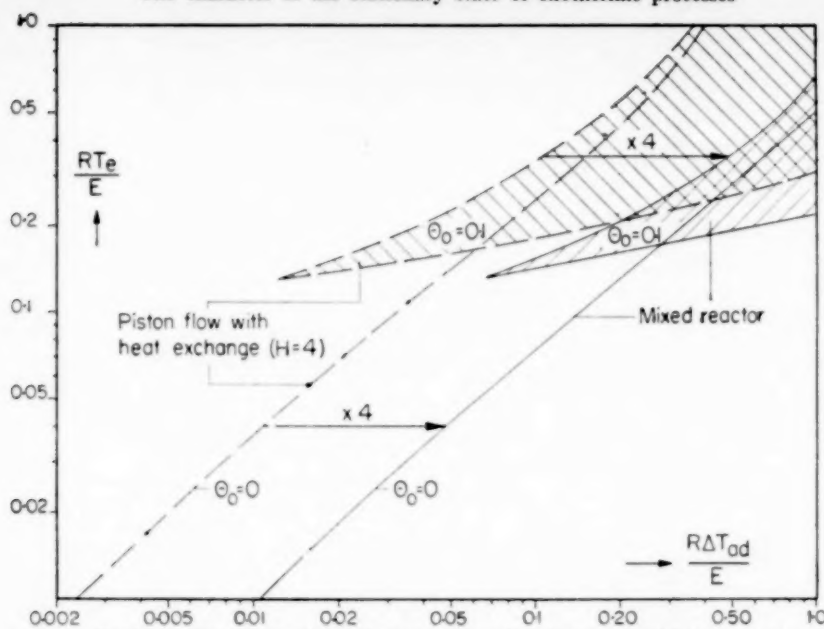


FIG. 7. Regions of autothermal reaction conditions for piston flow with heat exchange.

flow this factor is at most 2, for heat-exchange in counterflow it is theoretically unlimited.

In industrial practice the processes referred to by the points I, II and III in Fig. 5, all of which lie outside the shaded autothermal reaction area, are carried out in adiabatic piston flow reactors with countercurrent heat exchange between outlet and inlet. The positions of the processes realized in this way may now be estimated by shifting the points a factor  $H$  to the right. The heat exchange constant  $H$  was taken from technical plant data and has been included in Table 1. The results of this shifting entirely agree with the expectations; it brings all three points just within the boundaries of the autothermal reaction area. Moreover, it may be concluded that, at least for process II and III, heat exchange in parallel flow, where always  $H < 2$ , is probably not capable of realizing a stable autothermal operation.

From these results it may be concluded that the very simple description of the reaction kinetics by a first-order Arrhenius equation presents a perfectly reliable picture of the possibility to carry out exothermic processes in an autothermal system. The only data needed for this purpose are: the energy of activation of the reaction, the

temperature at which the reaction reaches a degree of conversion  $1/e$  in piston flow and at the given residence time and, finally, the heat effect.

### 3. PISTON FLOW WITH AXIAL CONDUCTION OF HEAT

The problem of piston flow with conduction of heat in the direction of flow is much more complicated than the two discussed above. It is obvious to assume that conduction of heat is accompanied by diffusion of reactants and reaction products. The problem may then be described by two differential equations, one for the temperature and one for the concentration:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dx} - \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = q C k_{\infty} e^{-E/RT}$$

$$V \frac{dC}{dx} - D \frac{d^2 C}{dx^2} = -C k_{\infty} e^{-E/RT}$$

The handling of these simultaneous differential equations is considerably simplified by assuming  $D = \lambda/\rho c_p$ , which in the case of flowing gases is quite reasonable, both for convective diffusion and for molecular diffusion. It should be borne

in mind, therefore, that introduction of this equality implies that we are concerned with flowing gases.

By addition we now find:

$$\frac{d(\vartheta + C/C_0)}{d\zeta} = 0 \text{ or } \vartheta + \frac{C}{C_0} = \text{constant} = \vartheta_0 + 1$$

where the constant is fixed by the condition that for the feed gas  $\vartheta = \vartheta_0$  and  $C/C_0 = 1$ .

Using this relationship,  $C$  may be eliminated from the first differential equation:

$$\frac{d\vartheta}{d\zeta} - \frac{1}{Pe} \frac{d^2\vartheta}{d\zeta^2} = k_{\infty}\tau(1 + \vartheta_0 - \vartheta)e^{-1/\vartheta_{ad}\vartheta} \quad (7)$$

where the Péclet number  $Pe = \rho v c_p L / \lambda$  may be considered as the ratio between the distance  $\lambda / \rho v c_p$  to which a change in the temperature of the flowing gas penetrates upstream and the length of the reactor  $L$ . The right-hand member represents the same function of  $\vartheta$  as the right-hand member of eq. (4) in the first problem and has the asymmetrical bell shape as schematically illustrated in Fig. 3. The temperature gradient at the reactor inlet corresponds with an upstream transport of heat which, assuming the process to be adiabatic, preheats the inlet gas. This implies that the inlet temperature does not equal  $\vartheta_0$  but satisfies the boundary condition

$$Pe(\vartheta_{in} - \vartheta_0) = d\vartheta/d\zeta \quad (8)$$

At the outlet end of the reactor where the production of heat stops the boundary condition is:

$$\left(\frac{d\vartheta}{d\zeta}\right)_{\zeta=1} = 0. \quad (9)$$

Rewriting differential eq. (7) as:

$$\frac{d\vartheta}{d\zeta} \left(1 - \frac{1}{Pe} \frac{d}{d\vartheta} \frac{d\vartheta}{d\zeta}\right) = e^{1/\vartheta_{ad}}(1 + \vartheta_0 - \vartheta)e^{-1/\vartheta_{ad}\vartheta} \quad (10)$$

this equation, with its boundary conditions, may also be considered to stand for  $d\vartheta/d\zeta$  as a function of  $\vartheta$  and a very instructive diagram is obtained by plotting  $d\vartheta/d\zeta$  against  $\vartheta$  (Fig. 8). All solutions of the differential equation with boundary conditions are curves in this  $(d\vartheta/d\zeta, \vartheta)$  plane. These curves start on the straight line given by eq. (8) and according to eq. (9) finish on the abscissa. In

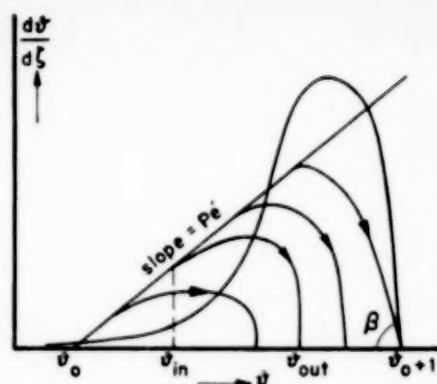


FIG. 8. Diagram of the reaction path for piston flow with axial thermal conductivity.

the region above the reaction rate curve the slope of these curves is positive, in the region below negative. On reaching the abscissa all the curves show an infinite slope, with the exception of the limiting curve ending in the point  $\vartheta_0 + 1$  which has a slope  $\beta$  which can easily be calculated. On the left the curves converge into one point  $\vartheta_0$ . For all these curves the corresponding value of  $\zeta_{out}$  can be found from

$$\zeta_{out} = \int_{\vartheta_{in}}^{\vartheta_{out}} \frac{d\vartheta}{d\vartheta/d\zeta} \quad (11)$$

Of the infinite number of curves only those for which this integral equals unity, are real solutions. We are dealing here with an "eigen" value problem which, dependent on the choice of the parameters, may have more than one solution. To obtain a better understanding, we shall consider two extreme possibilities (Fig. 9a and 9b).

In Fig. 9a the slope  $Pe$  is great compared with the slope  $\alpha$  of the upper tangent. In this case it is easy to understand that all the curves must be very near to the reaction rate curve, starting at the point of intersection with the straight line and ending with a vertical fall to the abscissa.  $\zeta_{out}$  as a function of  $\vartheta_{out}$  is a monotonously increasing function as illustrated in the second diagram of Fig. 9a, being zero for  $\vartheta_{out} = \vartheta_0$  and infinite for  $\vartheta_{out} = \vartheta_0 + 1$ . This is the case of pure piston flow and only one solution is found in the point of intersection with the horizontal line  $\zeta_{out} = 1$ .

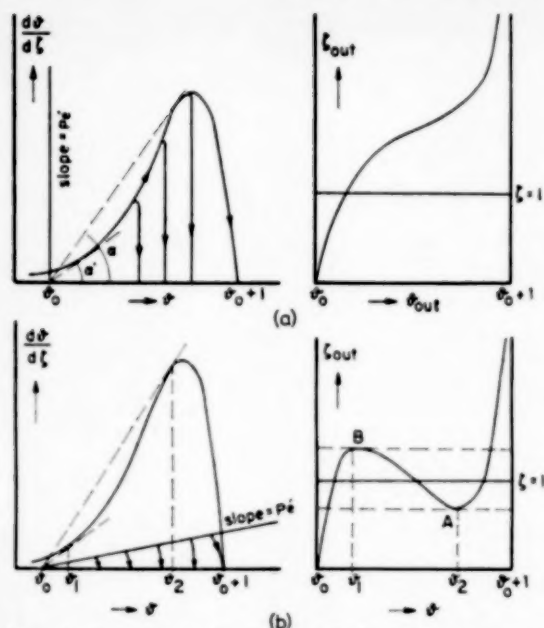


FIG. 9. Reaction path diagram for two extreme cases.

(a)  $Pe \gg a$ .(b)  $Pe \ll a'$ .

The other extreme case is shown in Fig. 9b where the slope  $Pe$  is small compared with the slope  $a'$  of the lower tangent. Here, all the curves which are solutions of the differential equation are found in a very small region near the abscissa. The temperature difference  $\theta_{out} - \theta_{in}$  is very small and the reaction rate along the curve may, to a first approximation, be taken as constant. It is very easy to show now that  $\zeta_{out}$  as function of  $\theta_{out}$  has a maximum and a minimum at the values  $\theta_1$  and  $\theta_2$  corresponding with the points of contact. This has been illustrated in the second diagram of Fig. 9b. The boundary cases are indicated by the points A and B, which correspond with the boundary cases A and B in Fig. 4. When  $Pe$  is varied from high (Fig. 9a) to low values (Fig. 9b) the relationship between  $\zeta_{out}$  and  $\theta_{out}$  will develop a maximum and a minimum for some value of  $Pe$  and it is clear that this will occur in the region where  $Pe$  becomes  $\sim a$ .

#### Case 1. $Pe \ll a$ and $a'$ resp.

As shown in Fig. 9b, the temperature difference  $\theta_{out} - \theta_{in}$  is very small and the rate of heat

production may be assumed to be constant throughout the reactor. This means that the mixing is nearly complete and that the boundary case will deviate only very little from that of the mixed reactor, for which  $a = 1$  for the boundary case A and  $a' = 1$  for the boundary case B. Thus the condition  $Pe \ll a$  and  $a'$  resp. means that for the boundary cases A and B:  $Pe < 1$ . The calculation is simple and the result can best be expressed as the deviation from that found for the mixed reactor. For both boundary cases A and B it is found that the curves A and B, as shown in Fig. 4 for the mixed reactor, must be shifted downwards to lower  $\theta$  values over a distance given by the formula:

$$\Delta(1/\theta_e) = \frac{1}{Pe}(1 - e^{-Pe}) \quad (12)$$

which formula is a reasonable approximation for values of  $Pe < 1$ . According to formula (3) this result may be formulated more clearly as follows: with  $Pe < 1$ , the value of  $k_{\infty}\tau$  in the boundary cases A and B is a factor  $\exp\{1/Pe(1 - e^{-Pe})\}$  higher than the corresponding  $k_{\infty}\tau$ -value in the case of complete mixing at the same values of  $\theta_{ad}$  and  $\theta$ . The case of nearly complete mixing is not particularly interesting. Formula (12) may perhaps be used as a correction formula when the deviation from complete mixing can be expressed in terms of axial diffusivity.

#### Case 2. $Pe \sim a$ and $a'$ resp.

Because for the boundary cases of the mixed reactor  $a$  and  $a'$  are equal to unity,  $a$  and  $a'$  must now certainly be more than unity. This means that here  $Pe > 1$ . Owing to the great temperature variation along the reaction path given by the curves (see Fig. 8), the mathematics are very complicated. We have to do with a variation problem and only for  $Pe \gg 1$  it is possible to draw some conclusions. In that case it can easily be shown that a substantial contribution to the integral in eq. (11) is found only on those parts of the curve which are very close to the points  $\theta_0$  or  $\theta_0 + 1$ . Furthermore, it can be shown that for the minimum of the curve in the right-hand diagram of Fig. 9b to lie at a level  $\sim 1$  the reaction path should start in the immediate vicinity of  $\theta_0$  and at the same time end in the

immediate vicinity of  $\vartheta_0 + 1$ . This means that the larger part of the curve does not contribute substantially to the integral in eq. (11), in other words, that the actual reaction region where the degree of conversion increases from a very low to a very high value, is small compared with the reactor length.

Consequently, a reasonable approximation enabling the boundary case A in Fig. 9b to be calculated is to choose a reaction path of the shape shown in Fig. 10 where the slope  $\beta$  equals the slope of the limiting curve represented in Fig. 8.

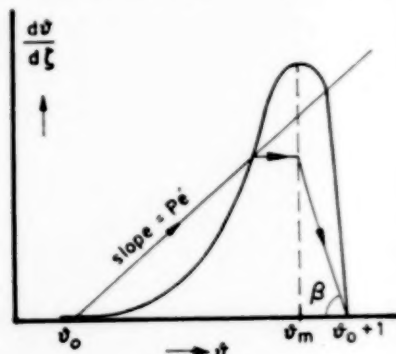


FIG. 10. Approximate reaction path for  $Pe \gg 1$ .

In calculating the boundary case B the same approximation was made as in case 1 ( $Pe \ll 1$ ) using a correction for the slope of the reaction rate curve.

The result is illustrated in Fig. 11 and it can be seen that under the influence of the higher value of  $Pe$  the shaded region for the mixed reactor (for which  $Pe = 0$ ) is shifted downwards to lower values of  $\theta$ , i.e. to higher values of  $k_\infty \tau$ .

It will be clear from what has been said above that the influence of axial diffusivity becomes of importance as soon as the distance  $\lambda/\rho v c_p$  over which a temperature variation penetrates upstream is of the same order of magnitude as the distance required for obtaining a high degree of conversion; for  $Pe \ll 1$  this length is small compared with the reactor length  $L$ . There exist two striking cases in which this condition is satisfied:

- heterogeneous reactions between gases and solids if the reaction rate is so high that external diffusion becomes the rate-determining step,
- the flame.

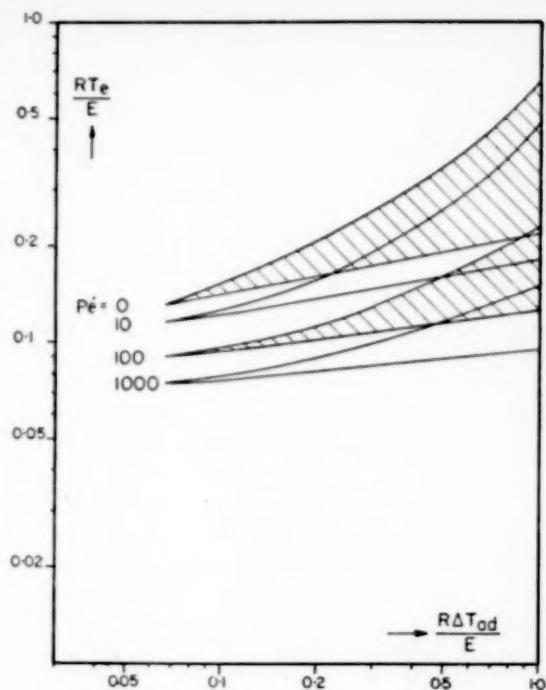


FIG. 11. Autothermal region for piston flow with different values of the thermal conductivity factor  $Pe$ .

$$\theta_0 = 1/10.$$

#### Ad a. HETEROGENEOUS REACTIONS

In Prof. KRAMERS' introduction it is stated that axial diffusivity for fluid flow in packed beds is of the order of 1-3 times  $vd_p$ . Prof. WICKE has demonstrated in his contribution that a heterogeneous reaction which is limited by the rate of external diffusion to the particle surface, needs only a distance of a few particle diameters to reach almost complete conversion. It is clear, therefore, that this system satisfies the condition mentioned above. However, a complication arising in this case is that as soon as an exothermic reaction reaches such a high reaction rate, large differences in temperature are set up between the gas and the solid surface. This introduces a completely different and most important element and the above considerations should be completely modified. This, however, lies outside the scope of this contribution. Still it must be concluded that axial conductivity is an important property which has

to be taken into account for obtaining a right understanding of these systems. Especially the peculiar property that under certain conditions the reaction zone moves slowly into upstream or downstream direction is a direct consequence of axial diffusivity.

#### Ad b. FLAME

The flame is the most striking example of systems falling inside the scope of the considerations given. The main difficulty is that the reaction kinetics are much more complicated than the simple first-order Arrhenius rate equation and that the reactor length (not the length of the reaction zone) is very poorly defined. However, in the literature we have come across a study on flames by BURGOYNE and WEINBERG [3] in which the experimental conditions agree very closely with those used as the basis of our mathematical calculations. These authors studied a flat ethylene flame of very large diameter (7.5 cm) which, inside a chimney, was stabilized between two wire gauzes spaced about 1.2 cm apart. The flame was so lean that the reaction zone could be extended to the very large length of 5 mm.

Very probably this is an example of a system lying on, or practically on, the edge of the region of autothermal reaction. A stable flame could only be realized by starting with a much richer flame and gradually diminishing the ethylene concentration. Direct ignition of the lean flame was not

possible. By measuring the refraction index gradient the authors determined the temperature distribution and calculated the concentration distribution from heat and material balances. We plotted their results on the basis of a first-order Arrhenius equation and noted that this equation gives a reasonably accurate description of the reaction rate as a function of temperature.

Thus we succeeded in determining the parameters of the flame which were needed for checking our views. The results are given in Table 1.

The corresponding point V in Fig. 7 lies inside the region of autothermal reaction for a mixed reactor. Taking into account the finite value of the heat conductivity,  $Pe$  was estimated to have a value of  $\sim 5.0$  and the shift of the shaded region was calculated by direct numerical estimation, which agreed quite well with the approximation of Fig. 10.

If all the calculations were completely correct, it might be expected that the calculated shift should bring the point exactly on the boundary of the shaded region. This is not the case, the shift is too high. It will be obvious, however, that it is completely unreasonable to expect such a high degree of accuracy from these considerations.

Thus, the result found for this flame also clearly demonstrates that the characterization of any exothermic process by an activation energy and three temperatures  $T_e$ ,  $T_0$  and  $\Delta T_{ad}$  entirely suffices to enable a reliable estimation of the conditions necessary for an autothermal operation.

(Received: 25 January 1957)

#### NOTATION

As all equations can be read in any consistent unit system, units are only mentioned in the text when necessary.

$C$  = concentration  
 $c_p$  = specific heat  
 $H$  = heat exchanging capacity  
 $d_p$  = particle diameter  
 $E$  = energy of activation  
 $G$  = volume rate  
 $k$  = reaction rate constant =  $k_\infty e^{-E/RT}$   
 $L$  = reactor length  
 $Pe = \frac{\rho v c_p L}{\lambda}$   
 $q$  = heat of reaction  
 $Q$  = quantity of heat  
 $Q'$  = reduced quantity of heat

$R$  = gas-constant  
 $T$  = absolute temperature  
 $T_e$  = temperature for degree of conversion  $1/e$   
 $T_0, T_{in}$  = inlet temperature  
 $T_{out}$  = outlet temperature  
 $\Delta T_{ad}$  = adiabatic temperature rise  
 $t$  = time  
 $\tau$  = residence time  
 $v$  = linear velocity  
 $V$  = reactor volume  
 $x$  = distance from inlet  
 $\alpha, \beta$  = angle  
 $\lambda$  = thermal conductivity  
 $\Phi = T/\Delta T_{ad}$   
 $\theta = RT/E$   
 $\zeta = x/L$



## REFERENCES

- [1] BILOUS, O. and AMUNDSON, N. R.; *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 513; 1956 **2** 117.  
 [2] VAN HEERDEN, C.; *Ind. Eng. Chem.* 1953 **45** 1242.  
 [3] BURGOYNE, J. H. and WEINBERG, F. J.; *Proc. Roy. Soc.* 1954 **224** 286.

## DISCUSSION

Prof. K. G. DENBIGH:

An interesting second type of thermal instability occurs in exothermic gas-solid reactions. A typical example is the oxidation of zinc sulphide



in which the ZnS-ZnO interface moves progressively inwards into the interior of the solid sample. In such reactions it can occur that small initial variations in the thickness of the oxide layer tend to magnify themselves, giving rise to a sort of autocatalytic growth of the layer on different parts of the surface.

The onset of the instability takes place at a critical temperature which depends on a balance between the rate of heat generation at the interface and the rate of heat loss through the layer of zinc oxide.

The mathematical theory and the experimental results will shortly be published by CANON and DENBIGH in *Chem. Eng. Sci.*

Prof. Dr. E. WICKE:

1. Ein Vergleich von Gl. (6) mit den Gln. (4) und (5) zeigt, dass die Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse in einem Rührreaktor mit Pfropfenströmung — ohne Berücksichtigung der axialen Wärmedurchmischung — identisch ist mit der Behandlung einer Serienschaltung differentialer Mischreaktoren. Die Ähnlichkeit der für Pfropfenströmung erhaltenen Ergebnisse mit denen für einen Mischreaktor (Fig. 7) ist daher vielleicht nicht ganz so überraschend, wie Dr. VAN HEERDEN auf S.138 zum Ausdruck bringt; denn tatsächlich werden hier ja die Stabilitätsverhältnisse der Umsetzung in einem Mischreaktor verglichen mit denjenigen der Umsetzung in einer Serie von differentialen Mischreaktoren.
2. Die Ammoniakbildung ist bekanntlich eine umkehrbare Reaktion; die Temperaturabhängigkeit der nach erster Ordnung formulierten Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich daher zusammen aus der Temperaturabhängigkeit der (scheinbaren) Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung und aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts. In der Technik nutzt man diese Verhältnisse — zur Erzielung eines höheren Umsatzgrades — in der Weise aus, dass man die Temperatur längs der Katalysatorschicht nach Durchlaufen eines Maximums wieder abfallen lässt. Wenn dies durch stufenweise Zufuhr von kaltem Frischgas geschieht, handelt es sich auch um eine autotherme Prozessführung. Kann die von Herrn Dr. VAN HEERDEN entwickelte Methode auch

auf diese (und ähnliche) Verhältnisse angewandt werden?

Dr. C. VAN HEERDEN:

Was uns einigermaßen überraschte war nicht die Tatsache, dass das Gebiet der autothermen Reaktion für den Reaktor mit Pfropfenströmung und Wärmeaustausch die gleiche Form hat als das für den Mischreaktor, sondern dass die erforderliche Verschiebung, damit die Gebiete der beiden Systeme sich decken, ziemlich genau der Wärmeaustauschfähigkeit gleich ist, im besprochenen Fall also gerade ein Faktor 4. Diese schöne Übereinstimmung muss auf einen Kompensationseffekt zurückgeführt werden. In entsprechenden Fällen für beide Systeme ist die durchschnittliche Temperatur im Reaktor mit Pfropfenströmung niedriger als im Mischreaktor, die durchschnittliche Konzentration jedoch höher. Diese zwei Unterschiede in den faktischen Bedingungen kompensieren einander offenbar in solcher Weise, dass nach Multiplizieren des Wärme-Effektes mit einem Faktor gleich der Wärmeaustauschfähigkeit der Fall des Reaktors mit Pfropfenströmung ziemlich genau mit dem des Mischreaktors äquivalent ist.

Zur zweiten Frage:

Grundsätzlich kann jedes System, in dem das Temperaturniveau hauptsächlich von der Reaktionswärme bedingt wird, also verhältnismässig wenig Wärme von aussen zugeführt wird, und das sich erst nach Zündung verwirklichen lässt, berechnet werden.

Dr. Ir. A. KLINKENBERG:

According to the definition of  $T_e$ , this quantity is closely related to the temperature at which the reaction is carried out, so that  $(T_e - T_0)$  may be considered to be the required temperature rise.

Of the four reactions discussed at the top of page 137, the naphthalene oxidation is the only one where the adiabatic temperature rise  $\Delta T_{ad}$  exceeds the required temperature rise  $T_e - T_0$  ( $\Delta T_{ad} > T_e - T_0$ ). It is also the only one capable of being operated autothermally in a mixed reactor.

Is this agreement accidental?

Dr. C. VAN HEERDEN:

This agreement is by no means accidental. It is caused by the fact that the temperature has a much greater influence on the reaction velocity than the concentration.

It is indeed possible to describe the results of the mixed reactor to a first approximation by saying that for a second stationary state after ignition the adiabatic temperature rise must at least be equal to the difference between the inlet temperature and the temperature at which the reaction proceeds at a reasonable rate.

# The character of the stationary state of exothermic processes

F. DE PAUW:

Although Dr. VAN HEERDEN's paper is a striking example of how with very simple means a very good result can be obtained in the design of industrial reactors, I suspect that the good accordance between the developed first-order theory and the practical results is due to the very close approach to equilibrium always obtained in practice for the cases he has studied (see Fig. 5 of the paper, cases I, II, III). I am afraid that once one gets into more detailed design of reactors with introduction of cold gases ( $H_2O$  for CO conversion, fresh mixture for  $NH_3$  synthesis) between catalyst beds, the simple first-order kinetics will not be sufficient, and a more elaborate kinetic expression is to be applied to get a good result (Temkin-Pyzhev equation for  $NH_3$  synthesis, Langmuir expression for CO conversion). This is at least what we have experienced in the design of such catalytic reactors, taking into account the remarks made by Dr. VAN HEERDEN (in his "Ad a" on p. 142 of the paper) also.

Dr. C. VAN HEERDEN:

I quite agree with Mr. DE PAUW that ARRHENIUS' simple first-order relation for the reaction velocity is a rather general approach and serves, in the first place, to illustrate the general character of autothermic processes. Yet I should like to sound a note of warning against too great perfectionism in using involved kinetic expression for design calculations. Kinetic relations are always derived from idealized laboratory experiments. In industrial practice the situation is always complicated by the influence of often uncontrollable operating conditions, such as catalyst poisoning owing to impurities in the gases, or differences in the decline in catalyst activity in various places in the reactor on account of the conditions being less severe in one place than in another. Moreover, the calculation procedure is always simplified, for instance, by neglecting radial temperatures and concentration gradients.

VOL.  
8  
1958

# Technological aspects of the catalytic combustion of ammonia with platinum gauze elements

by Dr. Ir. A. P. OELE\*

**Résumé**—Le brûleur opère sans refroidissement ou chauffage spéciaux et la température du catalyseur est maintenue à un niveau où la chaleur de combustion égalise l'augmentation de la chaleur sensible dans les produits de combustion gazeux et les matières inertes.

Les conditions d'une combustion constante peuvent être exprimées en formules à l'aide de la cinétique de réaction. Il apparaît que la valeur de processus est déterminée par la transmission de masse vers la surface de platine. Il reste pourtant une influence faible, mais tout de même assez importante, de la vitesse totale des réactions chimiques sur la surface catalytique, influence qui s'accompagne d'une perte de platine croissante durant la durée de marche d'un brûleur à platine. Un calcul du gradient de température révèle que des différences de température prononcées se produisent en particulier dans les brûleur à couche multiple. Quelques conséquences techniques du présent effet ont été examinées.

**Zusammenfassung**—Der Brenner arbeitet ohne spezielle Kühlung oder Heizung und die Katalysatortemperatur wird auf einer Höhe gehalten, wobei die Verbrennungswärme die Zunahme in fühlbarer Wärme der gasförmigen Verbrennungsprodukte und Inerte ausgleicht.

Die Bedingungen für konstante Verbrennung können mit Hilfe der Reaktionskinetik in Formeln abgefasst werden. Anscheinend wird die Geschwindigkeit des Prozesses durch die Stoffübertragung auf die Platinoberfläche bedingt. Es macht sich jedoch nach wie vor ein schwacher, aber ziemlich wichtiger Einfluss der Gesamtgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen auf die katalytische Oberfläche bemerkbar, der von einem steigenden Platinverlust beim „Betreiben“ eines Platinbrenners begleitet wird. Eine Berechnung des Temperaturgradienten zeigt, dass besonders bei mehrschichtigen Brennern ausgesprochene Temperaturverluste auftreten. Es werden einige technische Folgen dieser Erscheinung hervorgehoben.

**Summary**—The burner operates without special cooling or heating and the temperature of the catalyst is fixed on a level where the heat of combustion equalizes the increase in sensible heat of the gaseous combustion products and inerts.

The conditions for steady combustion may be translated into terms of reaction kinetics. It appears, that mass transport to the platinum surface is the rate-determining step. There remains, however, a small but rather important influence of the over-all velocity of the chemical reactions on the catalyst surface. The deactivation of the platinum surface is accompanied by an increasing loss of platinum during the "life" of a platinum burner element. Calculation of the temperature gradient shows that especially in burners of the multi-layer type pronounced temperature differences may develop. Some technical consequences of this effect are put forward.

## INTRODUCTION

THE catalytic oxidation of ammonia with air is a typical example of a very fast heterogeneous reaction. This is clearly demonstrated by the very high space velocities employed for this conversion. In normal practice they are about one million per hour. The catalyst enabling the very fast reactions at the surface to proceed is metallic platinum alloyed with 5–10% rhodium.

A platinum alloy with molybdenum and palladium is also employed. The reactors, or as they are usually called in practice, the burners, are not cooled. The process is thermally influenced only by the preheating of the ammonia-air mixture in an external preheater. The ammonia burner is in essence an adiabatic reactor.

The temperature distribution of the catalyst in the oxidation zone is such that the heat of combustion set free in every volume element corresponds with the increase in sensible heat of the reaction medium. This implies that the reaction

\* Chemical Construction Department, Staatsmijnen in Limburg, Geleen, The Netherlands.

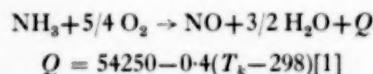
### Technological aspects of the catalytic combustion of ammonia with platinum gauze elements

used for the industrial manufacture of nitric acid from ammonia is autothermal. Owing to the very great speed of the reaction and its autothermal character the ammonia burner is comparatively easy to calculate, so that we might almost speak here of a standard example of reactor design.

Before going further into this calculation we first want to discuss a few general aspects of the reactor.

#### REACTION EQUATION AND SIDE REACTIONS

The reaction proceeds according to the following equation:



where  $Q$  = heat of combustion (kcal/kmole ammonia)

$T_k$  = temperature ( $^{\circ}\text{K}$ )

This reaction may be accompanied by the following side reactions:

- Dissociation of ammonia upstream of the catalyst:  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ .
- Formation of nitrogen on the catalyst surface by dissociation of NO, or by reaction with an intermediate, owing to a local oxygen deficiency.

At the normal partial oxygen pressures, the reactions mentioned under (b) must be considered most unlikely. The preliminary dissociation of ammonia mentioned under (a) may be suppressed almost completely by using an appropriate burner construction. With regard to the mechanism of the surface reactions only little definite information has come available so far. The greater part of the surface seems to be occupied by oxygen. The ammonia molecules striking against this boundary layer react with the activated oxygen at the platinum surface. Nitroxyl (HNO) as well as hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{O}$ ) have been mentioned as probable intermediates.

#### CONCENTRATIONS

The characteristic volume concentrations for the ammonia-air mixtures are:

Lower explosion limit 1 atm	13.8% $\text{NH}_3$ in mixture
Lower explosion limit 5 atm	13.0% $\text{NH}_3$ in mixture
Stoichiometric composition	14.2% $\text{NH}_3$ in mixture

A more critical composition than the stoichiometric one is the kinetic-stoichiometric composition, at which the collision chances for oxygen and ammonia molecules are in the ratio of 5/4 : 1 as follows from the mole ratio in the reaction equation. The calculation of this composition asks for the evaluation of the different transport conditions for oxygen and ammonia. A rough estimate of the kinetic stoichiometric mole ratio can be made by taking the different diffusion coefficient into account.

$$\frac{4}{5} = n_{\text{NH}_3}/n_{\text{O}_2} = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{O}_2} \cdot D_{\text{NH}_3}/D_{\text{O}_2}$$

$$D_{\text{O}_2} = 0,206 \text{ cm}^2/\text{sec in air, 1 atm } 25^{\circ}\text{C}$$

$$D_{\text{NH}_3} = 0,236 \text{ cm}^2/\text{sec in air, 1 atm } 25^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{NH}_3}/P_{\text{tot}} = 0,127.$$

The actual surplus of oxygen for a mixture with an initial ammonia concentration of 11% is rather low. However, the number of "oxygen hits" per "ammonia hits" increases as the decomposition of ammonia proceeds. In Fig. 1 the increase of the ammonia-oxygen ratio is graphically represented for a mixture with an initial ammonia concentration of 11%.

The initial concentrations used in practice vary from 8 to 11.5%. The process is carried out both at normal and at elevated pressures of up to 9 atm.

#### BURNER CONSTRUCTIONS

The most usual burner constructions have been listed in Table 1.

The flat, mostly circular, platinum gauzes are used almost generally. They have a very fine texture and a relatively large area per weight unit. The structural data for the commercial gauzes have been compiled in Table 2. The most usual compound is an alloy containing 10% of rhodium. However, a pure platinum gauze is also employed, mostly in combination with platinum-rhodium gauzes.

Table 1. Ammonia burner types

Catalytic element	Characteristic form	Oxidizing medium	Direction of flow	Name of design
Spirally wound platinum strip	Cup	Air at normal pressure	Upflow Downflow	Ostwald (obsolete)
Cylindrical platinum gauze	Cylinder	Air at normal pressure		Parsons
3-4 flat platinum gauzes	Disk	Air at normal pressure	Downflow	Frank-Caro-BAMAG
		Air at medium pressure	Downflow	Fausser-Montecatini
		Enriched air or oxygen	Upflow	Piesteritz
10-20 platinum gauzes	Tube	Air at normal pressure	Upflow	(Dupont)

Table 2. Current gauze types

Diameter of wire (cm)	Mesher per linear inch	Mesher per square (cm)	Total wire surface per square meter gauze surface (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Wire surface per kg platinum material (m <sup>2</sup> /kg)	Remarks
0.004	152	3600	1.5	4.2	
0.006	82	1024	1.2	2.8	
0.0076 (3")	80	1020	1.5	2.2	In use for high temperature burners only



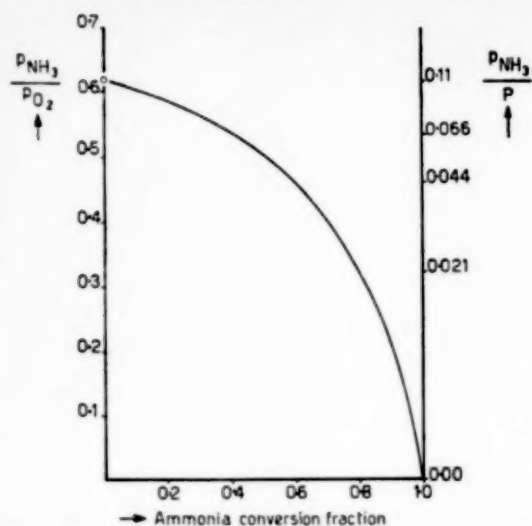


Fig. 1. Variation in the ratio between the reactants with increasing conversion.  
Initial concentration 11.0%  $\text{NH}_3$

Fig. 2 shows a schematic view of the structure of an ammonia burner fitted with platinum gauzes. The gauzes are stretched in a frame and packed together as tightly as possible. The supporting grid consists of a heat-resistant chromium-nickel alloy. The narrow, tubular type of burners are used mainly in combustion processes carried out under pressure. Disk-type burners are practically always used in combination with equalizers which serve to render the gas velocity uniform over the whole width of the tube. The sensible heat of the combustion gases is recuperated in a convection type boiler. Four to five tons of medium-pressure steam may thus be produced for every ton of converted ammonia.

#### PHYSICAL TRANSPORT

When working with the usual oxygen surplus, the physical transport of the ammonia molecules to the platinum surface is the rate-determining factor during much the greater part of the reaction period. The transport distance is very short, even for coarse platinum gauzes, and never exceeds  $175 \mu$ . The ammonia transport may, to a first approximation, be described as a stationary diffusion process in a laminar flow. A more precise calculation of mass transfer may be made by

means of the empirical formula for flow perpendicular to the wires [2]. The two formulae are given in Table 3. The mean diffusion path  $\bar{z}$  used in the upper formula is the value of the transport distance integrated over the area of a mesh square enclosed between four wires. The lower formula has been derived from an experimental heat-transfer formula, using the Chilton-Colburn analogue:

$$\alpha = i^{-1} \cdot P^{-1} \cdot C_p^{-1} \cdot Pr^{0.66} \cdot Sc^{-0.66} \cdot U \quad (4)$$

$$Pr = 0.75$$

$$Sc = 0.63$$

$i_0$  = factor for non-ideal analogy = 1.09 [3] between heat and mass transfer.

The results obtained with these two formulae are of the same order of magnitude, with

$$P = 1 \text{ atm} \quad p_{\text{NH}_3} = 0.11 \text{ atm}$$

$$d = 6 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad \bar{z} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$RT = 0.082 \cdot T_m \quad T_m = 737^\circ \text{K}$$

$$\text{m}^3 \text{ atm/kmol} \quad D = 0.24 \cdot 10^{-4} (T/300)^{3/2} \text{ m}^2/\text{sec}$$

$$Re = 0.77$$

$$C_p = 7.6 \text{ kcal/kmol } ^\circ \text{C}$$

Formula (1) gives:  $3.6 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^2 \text{ sec atm NH}_3$  and

Formula (3) in Table 3:  $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^2 \text{ sec atm NH}_3$ .

A still more precise calculation can be made

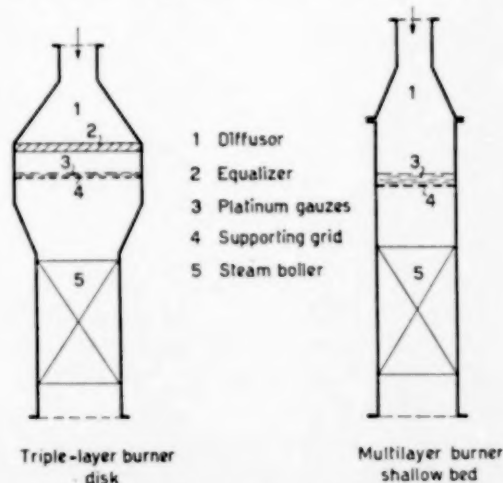


Fig. 2. Ammonia burner types.

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 1. Diffusor        | 4. Supporting grid |
| 2. Equalizer       | 5. Steam boiler    |
| 3. Platinum gauzes |                    |

Table 3. Key formulas for heat and mass transfer

<i>Theoretical</i> Steady-state laminar unidirectional diffusion is assumed	(1) $\alpha = D \cdot (RT_g)^{-1} \cdot (\bar{z})^{-1}$ kmol/m <sup>2</sup> sec atm NH <sub>3</sub> $D$ = diffusion coefficient of ammonia in air (m <sup>2</sup> /sec) $T$ = mean temperature of gas film (°K) $\bar{z}$ = volume average diffusion path length (m) $z = 0.166 \times \text{mesh width}$ (m)
<i>Empirical</i> The Reynolds power function represents the influence of gas load	(2) $U = 0.9 \lambda_f \cdot d^{-1} \cdot Re^{0.33}$ kcal/m <sup>2</sup> sec °K (3) $\alpha = 1.027 \cdot P^{-1} \cdot C_p^{-1} \cdot U$ kmol NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> sec atm NH <sub>3</sub> $\lambda_f$ = mean heat conductivity (kcal/m sec °K) $d$ = wire diameter (m) $P$ = total pressure (atm) $C_p$ = molal specific heat of gas mixture (kcal/kmol °K)

Table 4

Total pressure	Logarithmic mean driving force for 98% conversion	Gas load*	Ammonia transfer coefficient† $\alpha$	Contact time‡	Calculated conversion*	Require conversion*
(atm absolute)	(atm NH <sub>3</sub> )	(kg/sec m <sup>2</sup> )	(kmol/m <sup>2</sup> sec atm NH <sub>3</sub> )	(10 <sup>-2</sup> sec)	(kmol/sec m <sup>2</sup> )	(kmol/sec m <sup>2</sup> )
0.98	0.028	0.20	18 · 10 <sup>-2</sup>	21.6	1.68 · 10 <sup>-2</sup>	0.82 · 10 <sup>-2</sup>
		0.40	23 · 10 <sup>-2</sup>	10.8	2.12 · 10 <sup>-2</sup>	1.64 · 10 <sup>-2</sup>
		0.60	26 · 10 <sup>-2</sup>	7.2	2.43 · 10 <sup>-2</sup>	2.46 · 10 <sup>-2</sup>

Ammonia-concentration: 11.2%

\* per square metre gauze surface, representing 3.33 m<sup>2</sup> wire surface for three gauzes

† per square metre wire surface

‡ average temperature: 737°K

bed depth: 9.4 · 10<sup>-4</sup> m.

when the turbulence condition of the arriving gas is taken into account. This would involve the necessity of making an aerodynamic analysis of the equalizer.

Table 4 gives the results of calculations made with formula (3) for three closely packed gauzes of 60  $\mu$  wire diameter and with 1024 meshes per cm<sup>2</sup>. The overall depth of the bed is considered equal to 3 times the width of a mesh and the ammonia concentration to 11% by volume.

Calculation shows that in the case of atmospheric combustion under the above conditions, a gas load of 0.50 kg mixture per sec per m<sup>2</sup> of gauze surface may be used in order to reach at least 98% combustion.

These data agree fairly well with those found in practice. When using a given type of gauze and a given gas load it is possible, therefore, to calculate the platinum surface needed. This relatively simple kinetic calculation already determines to a

large degree the design of the burner. The missing data may be obtained by making a rough examination of the temperature distribution. This examination has been discussed in some detail because it also furnishes a general understanding of the operation of the ammonia burner.

#### HEAT EXCHANGE AT THE GAUZE SURFACE

The rate of heat production produced per square metre wire surface in a given small volume element of the catalytic combustion zone is equal to:

$$\alpha \cdot Q \cdot p_{\text{NH}_3}$$

where  $Q$  is the heat of combustion and  $p_{\text{NH}_3}$  the local ammonia concentration. Under thermal equilibrium conditions the amount of heat evolved equals the heat released by radiation and convection:

$$\alpha \cdot Q \cdot p_{\text{NH}_3} = U(T_w - T_g) + \epsilon \sigma (T_w^4 - T_u^4) \quad (5)$$

where:  $T_w$  = wire temperature in the upper boundary layer ( $^{\circ}\text{K}$ )

$T_g$  = temperature of the ammonia-air mixture ( $^{\circ}\text{K}$ )

$T_u$  = temperature of the burner hood

$\epsilon$  = product of the geometrical radiation factor and the emission coefficient of the gauze surface.  $\epsilon$  never exceeds 1.0.

$\sigma$  = radiation constant  $13.7 \cdot 10^{-12}$  kcal / ( $^{\circ}\text{K}$ )<sup>4</sup> m<sup>2</sup> sec

Numerical elaboration of this equation shows that at  $T_g = 850^{\circ}\text{C}$  the radiation term for the freely radiating upper gauze accounts for no more than 5% of the total heat released and may, at least for the time being, be omitted. The relation between the simultaneous mass and heat transfer processes in the meshes may be expressed in a simple manner by means of the following equation:

$$T_w - T_g = \alpha / U Q p_{\text{NH}_3} \quad (6)$$

In the case of complete conversion the joint process of heat evolution and heat release leads to the theoretical combustion temperature of the combustion gases. The temperature of the reacting mixture may be expressed as follows:

$$T_g = T_g^0 + C_p^{-1} \cdot P^{-1} \cdot Q (p_{\text{NH}_3}^0 - p_{\text{NH}_3}) \quad (7)$$

where:  $C_p$  = molecular specific heat of the gas mixture in kcal/kmol $^{\circ}\text{C}$

$T_g^0$  = temperature of the gas mixture before combustion ( $^{\circ}\text{K}$ )

$P$  = total pressure (atm)

$p_{\text{NH}_3}^0$  = initial partial pressure of ammonia (atm)

As soon as the ammonia concentration has decreased to zero, the theoretical combustion temperature is reached:

$$T_g^{\text{th}} = T_g^0 + C_p^{-1} P^{-1} Q \cdot p_{\text{NH}_3}^0 \quad (7a)$$

The actual ultimate gas temperature is  $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$  lower than the theoretical combustion temperature owing to incomplete combustion and radiation losses. Nor has the slight increase in gas volume by 2.5–3 mol percents during the conversion been accounted for in formula (7a).

The distribution of the wire temperature is entirely different from the course of the gas temperature.

Combination of (6) and (7) gives:

$$T_w = T_g^{\text{th}} + Q \cdot p_{\text{NH}_3} \left( \frac{\alpha}{U} - \frac{1}{P \cdot C_p} \right) \quad (8)$$

The second term of the right side of the above equation is small. Therefore the wire temperature is essentially constant from inlet to outlet side. On the other hand the gas temperature rises gradually according to eq. (5). Consequently a large temperature difference between wire and gas temperatures exists at the inlet side, this temperature difference being held up by the diffusion layer through which simultaneous heat and mass transfer takes place.

The above considerations have been inspired by the theory on the combustion process of coal given by VAN LOON [4].

#### TEMPERATURE GRADIENT

According to formula (8) the stack of gauzes shows a temperature gradient in the direction of flow. The amount of this gradient may be calculated if the quotient  $\alpha/U$  is known.

In deriving eq. (3) the quotient  $\alpha/U$  has been assumed to be equal to:

$$\alpha/U = 1.03 \cdot C_p^{-1} \cdot P^{-1}$$

The factor of 1.03 exclusively represents the theoretical analogy between heat and mass transfer. This factor might also be used for calculating the theoretical temperature gradient if the conversion at the platinum surface proceeds many times faster than the mass transfer process.

In practice, where the gauzes are used for many months in succession, a distinct decline of the conversion effect can be noted owing to deterioration of the surface. It is an obvious step to symbolize the retardation, caused by the surface reaction at finite rate, by a retardation factor  $i$ . Depending on the condition of the surface and the specific gas load, this factor may vary from 1.00 to 0.8:

$$\alpha'/U = iC_p^{-1}P^{-1}$$

For the theoretical temperature gradient we may now write instead of (8):

$$\Delta T_w = Q \frac{p_{NH_3}}{P} \cdot \frac{i-1}{C_p} \quad (9)$$

As soon as  $i < 1.0$ , the temperature of the wire surface increases in the direction of flow.

The conduction of heat in the wires of one gauze is so great that here no temperature gradient can be produced under the combustion conditions. On further consideration it is recommendable in calculating the maximum temperature gradient with formula (9), to use for the partial ammonia pressure a value which holds for the entire first gauze and consequently is lower than the initial partial pressure  $p_0$  in the ammonia-air mixture. This lower value may quite generally be derived by means of the following formulæ

$$\Delta p_{lm}^0 = \frac{p_e - p}{\ln \frac{p_0}{p}} \quad (10a)$$

$$p = (1-f)(p_0 - p_e) \quad (10b)$$

$$(n-1) \frac{f}{1-f} = \frac{f(p_0 - p_e) + p_e}{(1-f)(p_0 - p_e) - p_e} \cdot \frac{\ln \frac{p_0}{p_e} + \ln(p_0 - p_e)}{\ln \frac{p_0}{1-f} - \ln(p_0 - p_e)}$$

where:  $\Delta p_{lm}^0$  = logarithmic mean partial pressure of ammonia for the first gauze

$p_e$  = partial ammonia pressure immediately behind the last gauze

$n$  = total number of gauzes

$p$  = partial ammonia pressure immediately behind the first gauze

$f$  = fraction of converted ammonia immediately behind the first gauze.

By trial and error calculation using these formulæ, we find for  $p_0 = 0.11$  atm and  $p_e = 0.02$  atm:

$$n = 3 \quad f = 0.72 \quad \Delta p_{lm} = 0.063 \text{ atm}$$

$$n = 20 \quad f = 0.15 \quad \Delta p_{lm} = 0.102 \text{ atm}$$

The partial pressure holding for the first gauze is much lower in a three than in a twenty-layer burner. Consequently, it may be expected that the former burner type will have a much lower temperature gradient than the latter. The fact that the stability of combustion may also vary for these two burner types, especially in the first gauzes, calls for some further explanation.

#### BURNER STABILITY

Fig. 3 is a qualitative sketch illustrating the conditions of stable combustion. It is thought that the wire by external means, i.e. by electric heating or by cooling, is given a predetermined temperature. The full line is a plot of the amount of heat carried away versus the gauze temperature according to eq. (3). As can be seen the quantity of heat carried away is approximately linear with the wire temperature. The broken line represents the heat produced by the oxidation reaction. In the higher temperature range the line is essentially horizontal because the diffusion controlled rate is less sensitive to temperature variation. In the lower temperature range the line tends to the  $T$ -axis, because chemical reaction becomes rate-determining.

The point of intersection between the two lines corresponds with the temperature establishing on the gauze. These points together with the corresponding curves are shown for two different burner types. The lower point B holds for a three-gauze burner operated at a low gas load of about

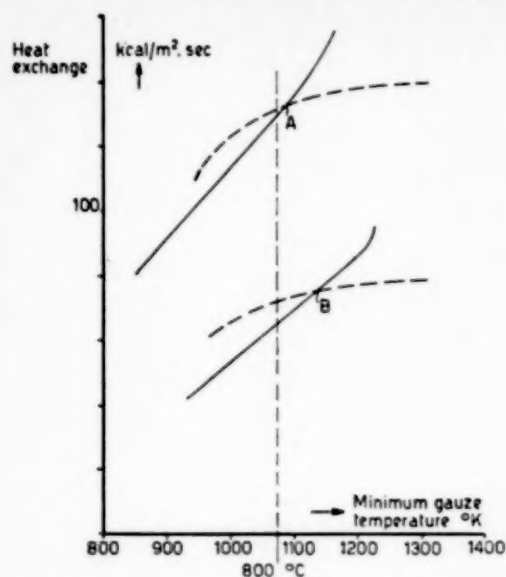


FIG. 3. Temperature sensibility of an ammonia burner element

Ammonia concentration 11.0%  
Gauze type: 82 mesh

0.40 kg/m<sup>2</sup> sec. Point A holds for a 20 gauze-burner working at a higher gas load. In both cases the logarithmic mean temperature difference of the first gauze has been used for calculating the heat release. Similarly, the heat evolution has been calculated by means of a logarithmic mean partial ammonia pressure. It has been assumed that in both cases the same low preheating temperature is employed. In the case of the multi-layer burner, which is operated at a high gas velocity, the point of intersection nearer to unstable region. This must be ascribed to the greater temperature gradient in this type of burner. The phenomenon may also be explained as follows.

Upon an increase of the gas rate the coefficient of heat transfer will rise practically proportionally with the coefficient of mass transfer. If the rate of the chemical reaction is much greater than the rate of mass transfer, the two lines will shift proportionally and the temperature is only slightly modified. If, however, the reaction rate starts playing a part, the line for heat removal shifts further up than the line for heat evolution, and the gauze temperature decreases. If the lines

intersect at a sharp angle, this effect will be more pronounced, while in the case of a further displacement the gauze may be blown cold.

It will be clear that this should be prevented. Side reactions may occur already in the unstable transition range at 800°C. Upon an increase in preheating temperature the line of heat evolution will not change, whereas the line of heat removal will shift downwards. The intersection of the lines moves to the right, the gauze temperature rises and the combustion becomes more stable. The temperature of the downstream gauzes, however, increases with the temperature gradient. Upon an increase in ammonia content of the infed gas the heat removal will not change but the heat production increases. This may also lead to a more stable combustion.

The point of intersection moves to the right, so that the gauze temperature increases.

#### PREHEATING

Fig. 4 shows the relationship between the ammonia volume concentration in the ammonia-air mixture and the preheating temperature. In

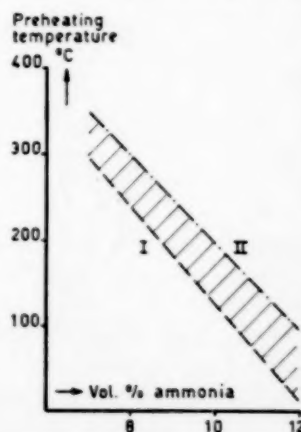


FIG. 4. Preheating temperature for different conditions of ammonia concentration and gas load.

I  $\Delta T = 10-15^\circ\text{C}$

II  $\Delta T = 40-80^\circ\text{C}$

Gauze temperature 1100°K

plotting this graph it has been assumed that if a stable combustion is to be attained, the temperature of the upper gauze must be at least 823°C. The preheating temperature needed for this



purpose lies in the range enclosed by the curves I and II. Curve I holds for a disk-type burner in which, by using a small number of gauzes and a low gas load, a temperature of at most 10–15°C may be expected. Curve II holds for a tube-type burner which comprises at least 10 gauzes. This type of burner is operated at a higher gas rate and has to be calculated with a correspondingly lower retardation factor.

The influence of the retardation factor  $i$  on the maximum theoretical temperature gradient is shown in Fig. 5. With  $i = 0.8$ , a temperature gradient of 100–150°C may be expected in the gauze assembly. At a temperature of 823°C of the upper gauze, the downstream gauzes would have a temperature of at least 900°C. Generally this would result in inadmissibly high platinum losses.

#### PLATINUM LOSSES

These are related to the change in surface structure. At first the catalytic activity of a new gauze is small. After a short period the lustre disappears and the surface becomes greyish and dull. Viewed under the microscope cauliflower-like bulges can be noted. When the gauze is in this condition, a good combustion efficiency is obtained. The catalytic activity and the platinum losses during combustion remain constant for a considerable time. This period, which lasts until the activity declines and the platinum losses increase rapidly, is shorter as the temperature is higher and the combustion air contains more impurities.

There is not much definite information as to the cause of the platinum losses. Considering the very high boiling temperature of platinum (4400°C) and the temperature prevailing in the burner gauzes, the possibility of evaporation may be excluded. Nor can the phenomenon be ascribed to corrosion of the surface by the combustion air. When platinum is annealed in contact with the atmosphere, the losses are appreciable only at temperatures of over 1000°C, although it should be noted that they increase with the degree of contamination of the atmosphere. According to Russian investigators the platinum losses might be due to formation of volatile platinum hydride [5]. It is not unlikely that intermediate atomic hydro-

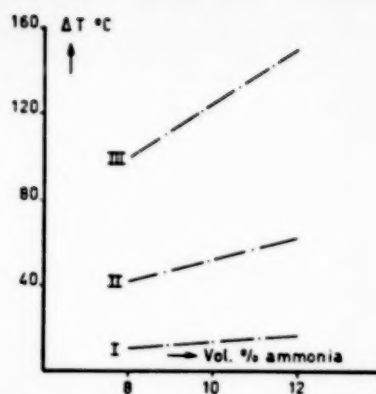


FIG. 5. Maximum theoretical temperature difference for different conditions of ammonia concentration and surface "retardation"

I Retardation factor  $i = 0.95$

II Retardation factor  $i = 0.90$

III Retardation factor  $i = 0.80$

gen plays a part here. The phenomena are very suggestive of intercrystalline hydrogen corrosion; especially in an advanced stage, pieces of platinum are dislodged from the surface.

The platinum losses constitute a not inconsiderable part of the permanent costs of the process. They vary from about 200 to 2000 mg/t N in burnt ammonia. For atmospheric disk-type burners, values of 250–300 mg/t N have been reported (see BIOS reports). As stated in the literature, the losses in pressure-operated burners may increase to a seven times higher value [6]. The present world market price of Pt-Rh alloy is 13–14 Dutch guilders per gram.

HANDFORTH and TILLAY [7] made a fairly detailed examination of the influence of temperature on the platinum losses. They found that the Pt-losses for different Pt-Rh alloys increase more than logarithmically with respect to the decreasing reciprocal value of the temperature. For the usual alloys containing 5–10% of rhodium, the losses increase tenfold when the temperature of the platinum gauzes rises from 823°C to 923°C. This clearly demonstrates the need to carry out the combustion at a low temperature and the smallest possible temperature gradient. From the foregoing it follows that this may be realized by developing a burner of rather low specific gas load and using no more than 3–5 gauzes. The design of

an optimal burner which may be justifiable from an economic point of view, can only be achieved if the quantitative relationship between the specific gas load and the platinum losses is known. Quite generally, the losses per unit surface area may be put at:

$$SPL = F(p_{\text{NH}_3}^0/p_{\text{O}_2}^0, G, T)$$

The temperature influence in the limited region 825–900°C may be expressed by the factor:

$$10^{-20000/T}$$

where  $T$  is the maximum absolute temperature.

As regards the influence of the specific gas load, different opinions are held. Only when the losses increase at a less than proportional rate with the specific gas load may pressure combustion cut down both the investment and the working expenses. Research on the mechanism of the corrosion of the platinum surface should therefore be continued.

The influence of the ammonia/oxygen ratio is another obscure factor. Nothing has been said

so far about the programme of renewing the gauzes, the life of which mostly varies from 3 to 9 months. It is obvious that regular inspection and replacement are necessary, and also that replacement may be carried out more easily in burners fitted with a small number of gauzes.

*Acknowledgement*—The author wishes to thank Dr. J. HOOGSCHAGEN, Mr. P. J. HOFTYZER and Dr. C. VAN HEERDEN for their valuable remarks and criticism in preparing this paper.

#### Addendum:

When formula (3) also applies for the mass transfer conditions under enhanced total pressure the burner capacity would remain essentially constant when increasing the total pressures of mixtures with the same ammonia volume concentration.

However, in actual practice the burner capacity seems to increase markedly with increasing pressure. This would mean that the influence of molecular diffusivity is smaller and the influence of turbulent diffusivity is substantially higher than according to formulae (2) and (3).

(Received: 12 January 1957)

#### NOTATION

$\alpha$	mass transfer coefficient	kmol/m <sup>2</sup> sec atm
$\epsilon$	product of the geometrical radiation factor and the emission coefficient	
$C_p$	molecular specific heat	kcal/kmol °C
$d$	wire diameter	m
$D$	diffusion coefficient	m <sup>2</sup> /sec
$f$	mole fraction of ammonia converted	
$i_0$	correction factor for the Chilton-Colburn relation	
$i$	general correction factor for chemical "retardation"	
$n$	number of gauzes	
$M$	molecular weight	
$p$	partial pressure	atm
$P$	total pressure	atm
$Q$	heat of combustion	kcal/kmol NH <sub>3</sub>
$T_m$	mean temperature	°K
$T_g$	gas temperature	°K
$T_g^{\text{th}}$	theoretical combustion temperature	°K
$T_w$	wire temperature	°K
$U$	heat transfer coefficient	kcal/m <sup>2</sup> sec °C
$\bar{z}$	mean diffusion path	m
$Re$	number of Reynolds	
$Pr$	number of Prandtl	
$Sc$	number of Schmidt	

## REFERENCES

- [1] For thermodynamical data see: HARRISON, R. H. and LOBE, L. A.; *Chem. Eng. Prog.* 1953 **49** 349.  
HOFTYZER, P. J.; *Chem. Weekblad* 1956 **52** 71.
- [2] MCADAMS; *Heat Transmission* 1954 **2** 260.
- [3] SAUERFIELD, C. N., RESNICK, H. and WENTWORTH, E. R. L.; *Chem. Eng. Prog.* 1954 **50** 460.
- [4] VAN LOON, W.; De vergassing van koolstof met zuurstof en stoom, Thesis, Delft 1952:  
also:  
V. HEERDEN, C.; *Ind. Eng. Chem.* 1953 **45** 1242-1247.
- [5] WAESER, B.; *Chemische Technik* 1943.
- [6] AUERBACH, W.; *Ind. Chim. Belge* 1954 **19** 7.
- [7] HANDFORTH, S. L. and TILLAY, J. N.; *Ind. Eng. Chem.* 1934 **26** 1287.

## DISCUSSION

Prof. Dr. E. WICKE:

I should like to point out that the axial diffusion and heat conduction in the gas flow upstream from the gauze may be of marked influence. C. WAGNER showed (*Chemische Technik* 1945 **18** 1), that there is a concentration gradient of  $\text{NH}_3$  built up on the upstream side of the gauze, extending along  $x \approx D/w$  cm. Putting  $D \approx 1.5 \text{ cm}^2/\text{sec}$  and the linear gas velocity  $w$  of the order of 50 cm/sec,  $x$  comes out to be a few tenths of a millimetre, which is large as compared with the width of the meshes. From this estimation, the axial diffusion should play the major role in determining the conversion rate instead of the radial diffusion within the meshes of the gauze, only taken into account in your formula (1). Perhaps this may give an explanation for the numerical discrepancy between this formula and the empirical formula (3), which at least approximately accounts for the effect of axial diffusion too.

The same considerations may be important, I think, for the heat conduction from the gauze to the gas. The gas entering into the meshes will have reached nearly the outlet temperature because of the axial heat conduction upstreams, and its further increase of temperature when passing the meshes will be rather small. Possibly this effect may also influence your calculations of the stability and the temperature gradients of the burners.

Dr. Ir. A. P. OELE:

The influence of axial diffusion may certainly play an important part in the mechanism of mass transport. The distance from the top to the bottom gauze is indeed particularly small and, in accordance with what Prof. KRAMERS has said, the chances of back-mixing are fairly great.

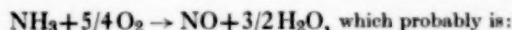
In my opinion, the influence of this effect on the temperature distribution and the stability of the burner element remains small, because it cannot be expected that the mechanism of the feed-back of heat will differ considerably from the mechanism of the feed-back of mass.

I should like to invite Prof. WICKE's attention for the possibly great influence of the eddy diffusivity in the mass transport to the wires of the gauze.

F. DE PAUW:

1. Ref. p. 153, Burner stability. The possibility of "blowing cold" a burner seems to be rather remote, since the amount of NO formed in the combustion will easily

react with the untransformed  $\text{NH}_3$ , and the heat of this reaction in the homogeneous phase below the catalyst will radiate (due to high  $\text{H}_2\text{O}$  concentration in combustion gases) back upon the gauze, keeping its temperature up. In case of accidentally poisoned gauzes we have been able to run with gauze temperatures as low as  $750^\circ\text{C}$  (and often less than 11%  $\text{NH}_3$  in the mixture) without any blowing cold, but, instead, a higher steam production indicating a more exothermic reaction than:



2. Ref. p. 154, Platinum losses. It has been reported that the crystalline structure of the Pt wires is often very different from one supplier to another. More definitely, one supplier is producing Pt wires of a mono-crystalline structure, whereas another produces wires of a polycrystalline structure. (The term mono-crystalline is to be understood in the sense that one crystal occupies the entire diameter of the wire.) This must have a definite relation to Pt losses since the mono-crystalline systems are more vulnerable than the polycrystalline ones, since the removal of one crystal, due to thermal effects, tension, etc., destroys the physical equilibrium of the wire in the mono-crystalline, whereas the poly-crystalline wires will not be affected by the loss of one small crystal.

Dr. Ir. A. P. OELE:

1. It will probably be possible to calculate the influence of a feed-back of radiation heat on the temperature stability of the gauze "packet" if the thickness of the radiating gas layer below the packet as far as the remaining heat of the burner is known.

We have not noticed such an influence, nor have we found the occurrence of a nitrogen-producing side reaction of the type indicated by Mr. DE PAUW.

It would seem to me that, in connection with the high conversion, means to demonstrate this analytically will be limited indeed.

2. So far we have not done any work on this problem, but we are thinking along the same lines.

Prof. Ir. H. KRAMERS:

1. Also on behalf of Prof. HEERTJES:

- On page 149 the Chilton-Colburn analogy is used for calculating the relationship between the heat and mass transfer coefficients. A factor of 1.09 is introduced to correct for the non-ideality of this analogy. This factor is not certain and may be left out in view of other uncertainties and approximations used in the calculations.
2. The  $\text{NH}_3$  oxidation is an ideal reaction to study the mass transfer to gauzes. Is it possible that the mean free path of the molecules has some influence on the mass transfer, since the wire is very thin?

Dr. Ir. A. P. OELE:

1. The factor of 1.09 was chosen because at the time it seemed to provide a reliable starting point. It will have become clear to Prof. KRAMERS, however, that the most important difference in the analogy between heat emission and evolution of reaction heat is caused by the retarding influence of the chemical conversion on the ageing platinum gauze.
2. The mean free path of  $\text{NH}_3$  in air is about  $0.3\mu$ , hence, considerably smaller than the diameter of the wires ( $60\mu$ ). It is, therefore, not to be expected that this will influence the mass transfer by molecular diffusion.

F. COUSSEMANT:

Cette intervention concerne l'argumentation du conférencier à propos de la détermination des proportions  $\text{NH}_3/\text{O}_2$  à utiliser dans l'oxydation de l'ammoniac en  $\text{NO}$ .

Il est exact que l'on obtient le maximum de vitesse, pour une réaction simple lorsqu'on met en oeuvre les quantités stoechiométriques des réactifs au site de la réaction. Pour une réaction catalytique, faisant intervenir au moins l'un des réactifs sous forme adsorbée, il faut tenir compte de la vitesse ou, plus généralement, de l'équilibre d'absorption chimique qui peut corriger dans un sens quelconque l'effet de la vitesse de diffusion. C'est ce phénomène qui conduit, dans de nombreuses réactions de catalyse hétérogène, à disproportionner le mélange de réactifs pour que les proportions stoechiométriques soient respectées en phase adsorbée sur le catalyseur.

En admettant que le processus chimique corresponde effectivement à l'équation stoechiométrique, on ne peut donc pas en déduire que les réactifs doivent être mis en oeuvre dans ces proportions, même corrigées par la vitesse de diffusion.

En fait, l'équation stoechiométrique indiquée ne peut pas, a priori, représenter le processus chimique intime et ceci est confirmé par la formation intermédiaire d'édifices moléculaires tels que  $\text{HNO}$  et  $\text{NH}_2\text{O}$ . Les proportions stoechiométriques à viser sont donc celles de la réaction limitative qui n'est pas connue actuellement et qui ne met vraisemblablement pas en oeuvre  $\text{NH}_3$  et  $\text{O}_2$  dans le rapport 1 : 1,25.

Les proportions utilisées industriellement sont fixées essentiellement en fonction des limites d'explosion.

Ceci ne touche pas les conclusions de l'auteur quant au réacteur industriel puisque l'utilisation de proportions autres que stoechiométriques conduira toujours à un appauvrissement local du mélange en l'un des réactifs et par conséquent à un phénomène de diffusion. Même pour les proportions stoechiométriques, les mêmes conclusions seraient qualitativement valables puisqu'il faut tenir compte de la diffusion des produits à partir de la surface du catalyseur.

Dr. Ir. A. P. OELE:

In the first place the lower explosion limit has not been used as a measure of the choice of the maximum permissible  $\text{NH}_3$  concentration.

On the other hand, the kinetic-stoichiometric volume ratio between  $\text{O}_2$  and  $\text{NH}_3$  has been included in the considerations to provide some information on the maximum permissible  $\text{NH}_3$  concentration.

It is true that the relative quantity of  $\text{O}_2$  required at the surface is determined by the primary reaction and not by the overall reaction, but the rate at which the successive reactions succeed each other is such that the quantity of  $\text{O}_2$  required stoichiometrically must be optimum.

Further to Prof. WICKE's remark, it might be added that the axial diffusion will involve the supply of extra oxygen from the lower sections.

VOL  
8  
195



VOL.  
8  
1958

*Fifth Session*

## REACTOR DEVELOPMENT

*Chairman:* Professor Dr. Ir. H. I. WATERMAN

*Rapporteur:* Dr. Ir. C. BOELHOUWER

VOL.  
8  
195

# Die Anwendung der Reaktionskinetik bei der Berechnung einiger typischer technischer Reaktoren

von Professor Dr. K. SCHOENEMANN\*

**Résumé**—Etant donné la rapidité extraordinaire du développement technique il serait très utile si, à la base des facteurs de réaction déterminés au laboratoire ou dans l'usine pilote, on pouvait calculer d'avance un réacteur à l'échelle commerciale de telle sorte qu'on peut donner avec un certain degré de certitude des indications concernant sa forme et ses dimensions ainsi que la composition du produit de réaction obtenu et les procédés nécessaires à sa séparation.

A l'aide de quelques exemples caractéristiques de développements techniques récents, spécialement de procédés à haute pression, l'auteur démontre à quel degré ces calculs sont maintenant possibles et quels facteurs ont une influence décisive.

**Zusammenfassung**—Bei der ausserordentlichen Schnelligkeit des technischen Fortschrittes wäre es für die Entwicklung von Fabrikationsverfahren sehr wertvoll, wenn man einen grosstechnischen Reaktor aufgrund der in Labor- bzw. pilot-plant-Versuchen bestimmten Reaktionsfaktoren soweit vorausberechnen könnte, dass man einigermaßen sichere Angaben über seine Form und Grösse sowie die Zusammensetzung des erhaltenen Reaktionsproduktes und die zu seiner Zerlegung notwendigen Trennprozesse machen könnte.

Anhand einiger charakteristischen Beispiele aus der neuesten technischen Entwicklung, insbesondere von Hochdruckverfahren, wird gezeigt, in welchem Masse dies heute möglich erscheint und welche Faktoren den entscheidenden Einfluss haben.

**Summary**—Considering the very rapid progress in engineering it should, in the development of manufacturing processes, be very helpful if it would be possible to compute, on the basis of the reaction factors determined in laboratory or pilot-plant experiments, an industrial reactor in such a way that, with reasonable certainty, some estimations concerning its shape and size as well as the composition of the reaction product and the processes required for its separation could be made.

Some characteristic examples taken from the latest technical achievements, particularly of high-pressure procedures, are given to show to what extent such computations now appear to be possible and what factors are determinant.

## I. DIE AUFGABESTELLUNG

Mit der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, dem Wunsche der Symposiumsleitung nach einem Bericht über die bisher noch wenig bekannt gewordene Anwendung der Reaktionskinetik auf industrielle Probleme zu entsprechen.

Dass über dieses Gebiet noch so wenig bekannt ist, erklärt sich nicht nur daraus, dass es erst seit wenigen Jahren intensiv bearbeitet wird, sondern wohl ebenso sehr aus dem Bestreben der Industrie, ihre Ergebnisse zum Schutze der eigenen Entwicklung geheim zu halten. Ist es doch bezeichnend, dass auch in sehr ausführlichen Beschreibungen wichtiger Verfahren die reaktionskinetischen Grunddaten, obgleich sie für die Gestaltung des Reaktors und damit des Gesamtverfahrens entscheidend

sind, selbst in der neuesten Literatur [1] meist noch fehlen. Auch wo das Moment der Geheimhaltung wegfällt, wie in den BIOS-, CIOS- und FIAT-Berichten, sind sie kaum erfasst. Fast überall, wo man sie aus Verfahrensbeschreibungen herauschälen will, ergeben sich Widersprüche.

Auf der anderen Seite ist es gerade im gegenwärtigen Entwicklungsstadium der technischen Reaktionskinetik notwendig zu wissen, bei welcher Art von Prozessen sie sich bereits bewährt hat und wo noch Lücken und Grenzen sind.

Sodann wäre es wichtig zu prüfen, welche Rolle, neben den Grundfaktoren (wie Reaktionsgeschwindigkeit, Strömungsverhalten und Stoff- bzw. Wärmeaustausch) die sonstigen Momente, wie konstruktive Belange, Betriebssicherheit, Standardisierung der Apparattypen, Einfügung in einen aus anderen Gründen kontinuierlichen bzw. diskontinuierlichen Fabrikationsgang, Anlagekosten, Produktionsverflechtungen und dergl. mehr,

\* Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule, Darmstadt.

bei der Gestaltung eines Reaktors spielen. Andernfalls besteht Gefahr, dass die theoretische Weiterentwicklung überschätzt und überfeinert wird. Erst nach solchen Gesamtbetrachtungen, wie sie durch diese Arbeit nur angeregt werden können, wird sich die Bedeutung der technischen Reaktionskinetik beurteilen und die Weiterentwicklung richtig festlegen lassen.

In diesem Rahmen kann auf die Behandlung

## II. DER NUTZEN EINFACHER GRUNDVORSTELLUNGEN

Die Grunderkenntnisse des Verfassers über Wesen und Bedeutung der technischen Reaktionskinetik stammen aus den Anfängen der Kohle- und Erdölhydrierung vor nunmehr 35 Jahren. Diese erforderte mehr als irgendein anderes der damals aktuellen Verfahren eine reaktionskinetische Betrachtung.

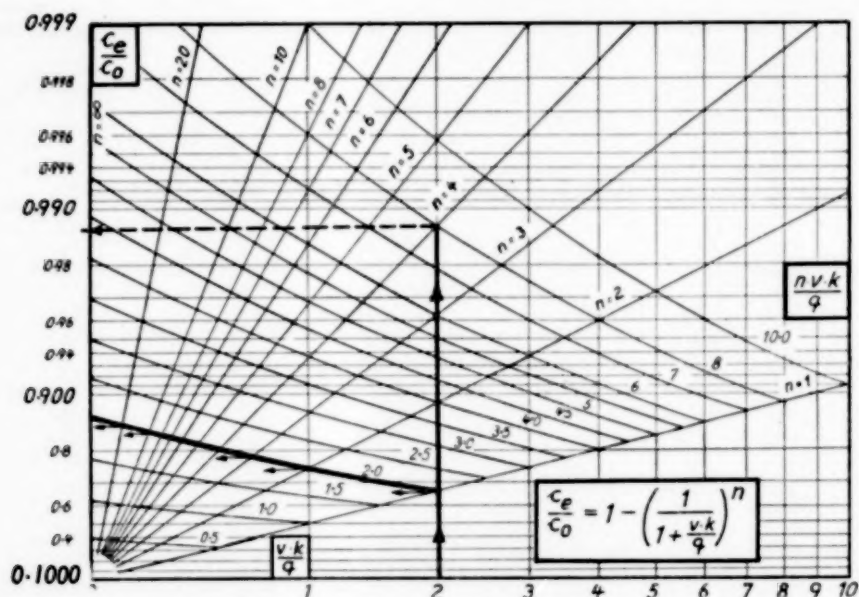


ABB. 1. Der Umsatz in Rührkesselskaskaden bei Reaktionen 1. Ordnung.

reiner Gasphasereaktoren, wie die  $\text{NO}_2$ -,  $\text{NH}_3$ - und  $\text{SO}_2$ -Synthese, verzichtet werden, weil deren Vorausberechnung, Bau und praktische Bewährung bereits in vorbildlicher Weise von anderen Autoren, wie HOUGEN [2], ECKLUND [3] u.a., beschrieben ist. Bei den übrigen Reaktionstypen muss sich der Verfasser der gebotenen Zurückhaltung wegen auf solche Beispiele beschränken, für welche die Grundlagen allgemein zugänglich sind.

Da in diesen Fällen die technischen Reaktoren fast ausschliesslich empirisch, unter schrittweiser Vergrößerung der Versuchsanlagen, entwickelt worden sind, lässt sich heute nur noch nachträglich feststellen, wieviel schneller und sicherer man vorangekommen wäre, wenn man die Theorie seinerzeit schon besser beherrscht hätte.

Einmal war sie ihrer Art nach ganz auf die Prinzipien der modernen chemischen Technik, wie Katalyse, kontinuierlicher Durchsatz, grösstmögliche Kapazität und rationelle Gestaltung der teuren Hochdruckapparatur, abzustellen. Zum anderen trat das Problem widerstreitender Reaktionen gleich in seiner ganzen Schwere auf: Bei niedriger Temperatur lag das Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewicht zugunsten der Hydrierung, aber die Geschwindigkeit der C-C-Spaltung, d.h. der eigentlichen Verflüssigung war zu niedrig. Durch Temperatursteigerung wurde zwar die Spaltungsgeschwindigkeit erhöht, aber gleichzeitig erfolgte auch eine starke Dehydrierung zu ungesättigten Verbindungen, die ihrerseits leicht bis zu Asphalt und Koks kondensierten; nur die stark

exotherme Methanbildung wurde dabei nicht gehemmt, so dass sich die Wärmeentwicklung bis zu gefährlich hohen Temperaturen steigern konnte. Zur Erzielung einer optimalen Ölausbeute war also eine äusserst exakte Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur und der Reaktionsdauer erforderlich. Die letztere wurde empirisch durch Variation von Durchsatz, Füllungsgrad der Reaktoren und Unterteilung des Reaktionsraumes auf mehrere hintereinander geschaltete Gefässe eingestellt.

Die erforderlichen Reaktionsbedingungen waren je nach der Art des Ausgangsmaterials grundverschieden: hohe Temperatur bei der Verflüssigung von Steinkohlenteerpech, niedrige bei der Raffination von Schmieröl, mittlere in Kombination mit niedrigem Wasserstoffpartialdruck bei der Entschwefelung von Benzol und Gasöl (die, obwohl damals ganz klar erkannt, sich erst zwei Jahrzehnte später einführen liess).

Um so überraschen der war es daher, dass diese unterschiedlichen Reaktionsbedingungen des kontinuierlichen Prozesses sich durch einfache diskontinuierliche Versuche vorausbestimmen liessen, und zwar in der Hauptsache dank der exakten Einhaltung der Reaktionsdauer in den damals benutzten gasbeheizten Drehaufkaskaden.

Damit war erstmals, wenn auch nur intuitiv, der innere Zusammenhang zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Umsetzungen erfasst, der erst 25 Jahre später voll aufgeklärt wurde [4, 5, 6].

Aber in der Zwischenzeit haben sich die damals gewonnenen einfachen Grundvorstellungen, wie die verschiedenen lange Verweilzeit der einzelnen Anteile des kontinuierlichen Durchsatzes, deren leichte Bestimmbarkeit durch Markierung des Zulaufs und die Ermittlung des Gesamtumsatzes als Summe der Teilumsätze der Durchsatzanteile, für die Vorausberechnung kontinuierlich arbeitender Flüssigphasereaktoren als ungemein nützlich erwiesen. Später ermöglichte die Darstellung der wichtigen Umsatzgleichungen für Reaktionen erster und zweiter Ordnung in Form handlicher Arbeitsdiagramme durch H. Hofmann [6] (Abb. 1 u. 2), die gesamte Variationsbreite von Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktortyp und Verweilzeit auch quantitativ in einfacher Weise zu übersehen.

Es ist hier unmöglich, die vielen technischen

Probleme aufzuzählen, bei denen diese quantitative Erfassung zu einer guten Lösung geführt bzw. frühere empirisch gefundene Lösungen als richtig

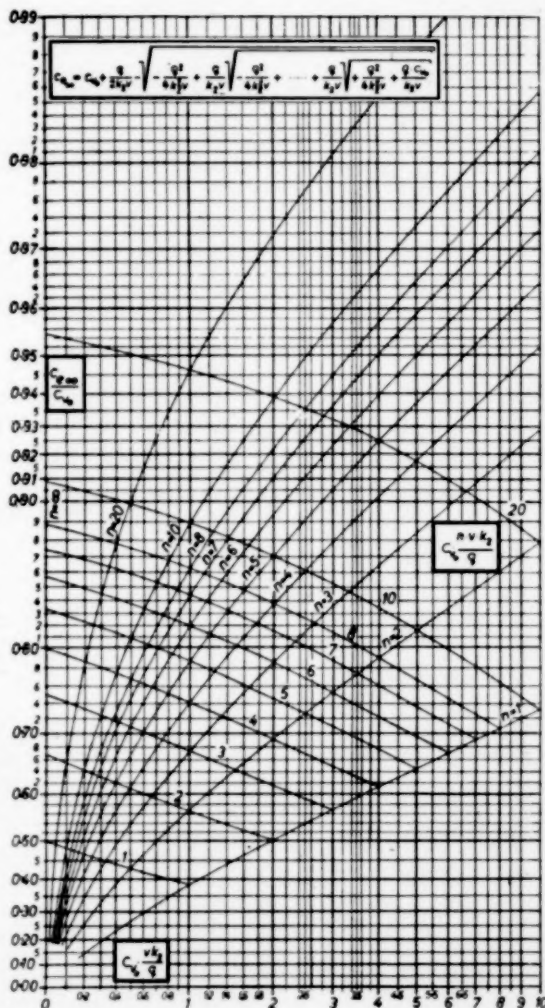


Abb. 2. Der Umsatz in Rührkaskaden bei Reaktionen 2. Ordnung und äquimolekularem Zulauf.

bestätigt hat. Es besteht gar kein Zweifel, dass kontinuierliche Reaktionen in homogener Flüssigkeitsphase, wie Esterverseifung, Zuckerinversion, Aldolkondensation, Ringschluss der Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon, Blockpolymerisation des Styrols, Emulsionspolymerisation des Buna, Oxidation von Cyclohexanol zu Adipinsäure usw., sowie die quasi homogenen Reaktionen mit



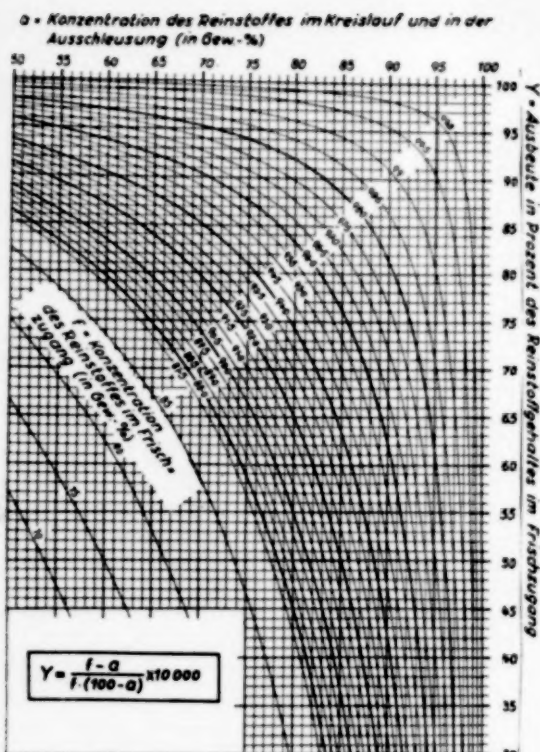


Abb. 3. Die Ausbeute bei Kreislaufprozessen mit Ausschleusung.

suspendiertem Kontakt, in den verschiedenartigen Typen technischer Reaktoren, vom Strömungsrohr bis zum Rührkessel, aufgrund der Verweilzeitverteilung und der diskontinuierlich leicht bestimmaren Reaktionsgeschwindigkeit mit ausreichender Sicherheit vorausberechnet werden können [7]. Selbst bei komplizierten Verfahren mit Rückführungskreisläufen ist dies heute mit Hilfe einer von BILOUS und PIRET [8] entwickelten graphischen Methode möglich. Auch bei vielen anderen Problemen, wie der Altersverteilung des Kontaktes bei Wirbelfliessbettverfahren und der durch dessen ungleichmässig gewordene Aktivität bedingten Abweichung vom optimalen Reaktionsverlauf, der Zersetzung temperaturempfindlicher Substanzen durch zu langes Verweilen in Destillierapparaten, der Störungsanfälligkeit kontinuierlicher Prozesse und der Auswahl eines geeigneten Regelorgans u.a.m., sind diese Erkenntnisse wertvoll. Selbst Schwierigkeiten, die sich bei der

kontinuierlichen Vakuumkristallisation ergaben, wurden durch eine der Reaktionsgeschwindigkeit analoge Betrachtung der Kristallisationsgeschwindigkeit aufgeklärt [9]. Auch für Kreislaufprozesse, bei denen sich ein mit dem Frischzugang eingebrachter Fremdstoff (wie z.B. das Edelgas bei der Ammoniaksynthese), oder ein Nebenprodukt (wie z.B. eine Verunreinigung bei der fraktionierten Kristallisation) anreichert und daher aus dem Kreislauf ausgeschleust werden muss, ist die Ausbeute leicht zu berechnen (Abb. 3) [10].

Für gemischtphasige Reaktionen, bei denen die Auflösungsgeschwindigkeit eines gasförmigen, flüssigen oder festen Reaktanden in der reagierenden flüssigen Phase geringer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit, so dass sie den Gesamtumsatz bestimmt, lassen sich mit diesen Grundvorstellungen noch gewisse Aussagen machen, doch liegt hier vorerst die Grenze [11, 12].

### III. DIE ERPROBUNG KINETISCHER BERECHNUNGSMETHODEN AN TECHNISCHEN REAKTOREN

Was darüber hinaus die inzwischen verfeinerten und ausgebauten Berechnungsmethoden leisten, soll in den folgenden Abschnitten anhand der Durchrechnung einiger bereits bestehender technischer Reaktoren gezeigt werden, die auch insofern interessant sein dürften, als die Anwend-

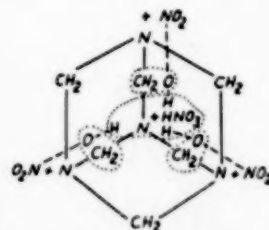
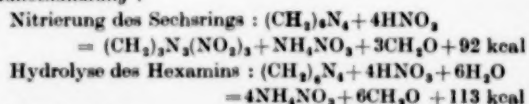
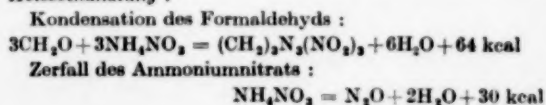


Abb. 4. Die Reaktionsgleichungen der Hexogenbildung.

#### Kaltbehandlung :



#### Heissbehandlung :



barkeit der reaktionskinetischen Methodik nicht auf den ersten Blick zu erkennen ist.

# 1. Die Beherrschung einer stark exothermen Flüssigphasereaktion

Ein in mehrfacher Beziehung charakteristisches Beispiel für die erfolgreiche Abstimmung von Reaktionskinetik und Wärmeabführung bei einer Flüssigphasereaktion ist die Nitrierung des Hexamethylentetramins mittels hochkonzentrierter Salpetersäure und Ammoniumnitrat zu Hexogen [13], dem wegen seiner hohen Stossicherheit und Brisanz bevorzugten Militärsprengstoff des zweiten Weltkriegs. Dieses Beispiel ist umso eindrucksvoller, als hier eine der empfindlichsten und gefährlichsten Reaktionen nach dem in der Sprengstoffindustrie neuartigen Prinzip des kontinuierlichen Grossverfahrens, ohne jede halbtechnische Zwischenstufe, vom diskontinuierlichen Laborversuch mit 30 g Hexogen auf ein kontinuierlich arbeitendes Aggregat von 200 Monatstonnen mit 14 Mill. RM Anlagekosten übertragen wurde, das sofort funktionierte. Dies war nur möglich, weil die Reaktionskinetik aller Haupt- und Nebenreaktionen durch Bilanzversuche völlig aufgeklärt werden konnte.

Nach einem eigenartigen Mechanismus (Abb. 4) wird in einer ersten Stufe bei etwa 20–40°C der Triazinring nitriert unter gleichzeitiger hydrolytischer Spaltung des kerninneren Molekülrestes in

Formaldehyd und Ammoniumnitrat. Dabei tritt als unerwünschte Nebenreaktion infolge des Wassergehaltes der 99%igen Salpetersäure die Verseifung eines Teiles des Hexamethylentetramins ein.

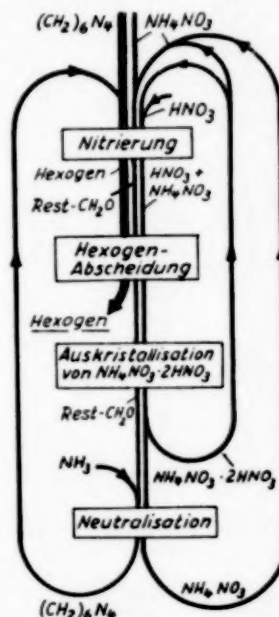


Abb. 6. Der Verfahrensgang der Hexogenfabrikation.

In einer zweiten Stufe wird bei etwa 70–80°C der kerninnere Formaldehyd mit Ammoniumnitrat zu Hexogen kondensiert. Diese Kondensation ist in sehr merkwürdiger und noch nicht aufgeklärter Weise mit einer stark temperaturempfindlichen Nebenreaktion, dem Zerfall des Ammoniumnitrats zu Stickoxydül und Wasser, gekoppelt. Ohne die Hexogenbildungsreaktion, d.h. ohne die Gegenwart des Formaldehyds, tritt dieser Ammoniumnitratzerfall nicht ein.

Die technische Entwicklung dieser Hexogensynthese wurde lange Zeit gehemmt, einmal durch die schlechte Ausbeute von nur 40% d.Th., vor allem aber durch die Explosionsgefährlichkeit des konzentrierte Salpetersäure und organische Substanz enthaltenden Reaktionsgemisches.

Die reaktionskinetischen Grundlagen und die optimalen Reaktionsbedingungen waren in ganz einfachen Laboratoriumsversuchen (Abb. 5) soweit aufgeklärt worden, dass sich der gesamte Verfahrensgang festlegen liess (Abb. 6). Nach der Kristallisation des Hexogens konnte der grösste

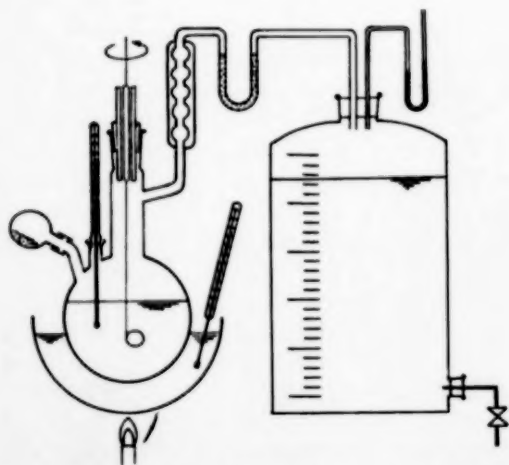


Abb. 5. Die Laborapparatur für Kalt- und Heissbehandlung.

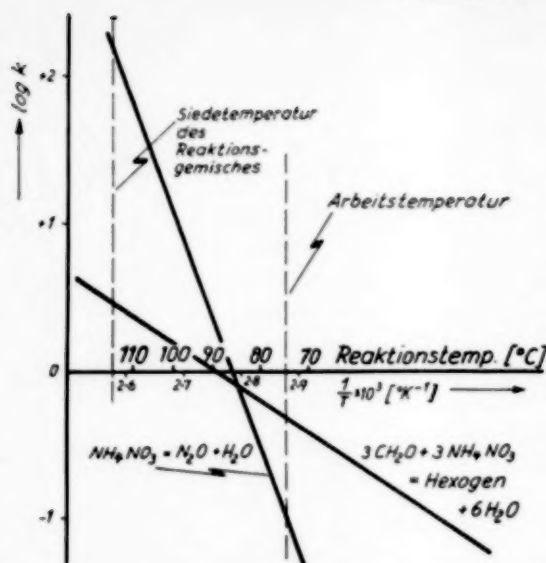


Abb. 7. Die verschiedene Temperaturabhängigkeit der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten.

Teil der Salpetersäure und des Ammoniumnitrats als Ammoniumtrinitrat auskristallisiert und in die Nitrierung zurückgeführt werden. Der nicht umgesetzte Formaldehyd wurde durch Neutralisation der Mutterlauge mit Ammoniak in Hexamethylentetramin zurückverwandelt und ebenfalls in die Nitrierung zurückgeführt, wodurch sich die Hexogenausbeute von 40% auf 90% erhöhte.

Hinsichtlich der Gestaltung der Nitrierapparatur ergaben sich aus der Reaktionskinetik der beiden Verfahrensstufen Kalt- und Heissbehandlung grundsätzliche Unterschiede:

Die Nitrierung des Triazinrings bei 40°C verlief ausserordentlich schnell. Unter Zugrundelegung einer Reaktion erster Ordnung errechnete sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in der Grössenordnung  $k = 100 \text{ [h}^{-1}\text{]}$ . Die bei einer Produktion von 200 Monatstonnen Hexogen durchzusetzende Menge Hexamethylentetramin in Höhe von 160 kg/h wurde demnach praktisch momentan umgesetzt, wobei die Verseifung, je nach dem Wassergehalt der Salpetersäure, etwa 15–20% des Hexamethylentetramineinsatzes betrug.

Zur sicheren Abführung der Reaktionswärme von ca. 100 000 kcal/h war, bei einer Temperaturdifferenz von 20°C und einer Wärmedurchgangszahl von etwa  $k = 500 \text{ kcal/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{h}$ , eine Kühlfläche

von rund  $10 \text{ m}^2$  erforderlich. Diese wurde wegen dem geringen stündlichen Flüssigkeitsdurchsatz von etwa  $3 \text{ m}^3/\text{h}$  nicht mehr durch einen Nitrierkessel üblicher Bauart, sondern durch einen Röhrenbündel-Wärmeaustauscher realisiert, in welchem das Nitriergemisch umgewälzt wurde. Der Nachteil der sehr ungleichmässigen effektiven Verweilzeit der einzelnen Flüssigkeitsanteile in dieser Umlaufapparatur wurde durch die sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit mehr als ausgeglichen. Da keine ausbeutevermindernden Nebenreaktionen auftraten, konnte das Apparatevolumen zur bequemeren Unterbringung der grossen Kühlfläche ohne Gefahr grösser gewählt werden, als es nach Reaktionsgeschwindigkeit und Verweilzeit notwendig gewesen wäre.

Ein ganz anderer Reaktionstyp war die anschliessende weitere Hexogenbildung durch Kondensation des entstandenen Formaldehyds mit Ammoniumnitrat bei 75°C. Die Reaktionsgeschwindigkeit des gleichzeitig auftretenden unerwünschten Ammoniumnitratzerfalls stieg mit zunehmender Temperatur viermal so schnell als diejenige der erwünschten Hauptreaktion (Abb. 7), was zu einer gefährlichen Zersetzung des Reaktionsgemisches führen konnte. Wegen dieser ausserordentlichen Temperaturempfindlichkeit der Heissbehandlung war also eine äusserst exakte Einhaltung der optimalen Reaktionstemperatur erforderlich.

Die Gestaltung einer entsprechenden Apparatur ergab sich aus folgenden beiden Forderungen: Erstens musste eine Rückvermischung der schon weitgehend umgesetzten Anteile des Reaktionsgemisches mit dem laufenden Frischzugang vermieden werden und zwar sowohl aus Gründen der Sicherheit als auch der Umsatzerhöhung, da der Formaldehyd in Gegenwart des entstehenden Wassers polymerisierte und dadurch der Hauptreaktion entzogen wurde. Die effektive Verweilzeit der einzelnen Durchsatzanteile musste daher möglichst gleichmässig sein; als Reaktor kam also nur der Typ des Strömungsrohres in Frage. Zweitens war die Kühlfläche der Apparatur so gross zu wählen, dass auch bei einer Temperatursteigerung als Folge eines verstärkt auftretenden Ammoniumnitratzerfalls die erhöhte Reaktionswärme sicher abgeführt werden konnte.

Aus den für den Typ des Strömungsrohres berechneten Umsätzen beider Reaktionen (Abb. 8) ergab sich nur für Temperaturen bis ca. 80°C ein günstiger Formaldehydumsatz ohne zu starken Ammoniumnitraterfall doch wurde bei Temperaturen unterhalb 75°C die Reaktionszeit zu lang. Als optimale Reaktionsbedingungen wurden daher eine Temperatur von 75°C und eine Verweilzeit von 1,25 h gewählt, bei denen ein Formaldehydumsatz von 45,9% erreicht wurde und der Ammoniumnitraterfall in Höhe von 11,7% gerade noch tragbar erschien.

Zur Ermittlung der erforderlichen Kühlfläche kann heute, anstelle der damaligen Abgleichrechnung, eine graphische Methode verwendet werden, wie sie für den ähnlich gelagerten Fall der autothermen Reaktoren von C. VAN HEERDEN [14] und D. W. VAN KREVELEN [15] beschrieben ist (Abb. 9). Man trägt die gesamte Reaktionswärme  $Q_{Ges} \cdot x_r$  in [kcal/kg durchgesetztes AN], die sich unter Zugrundelegung des jeweiligen Anteils von Haupt- und Nebenreaktionen bei der betreffenden Temperatur und einer Reaktionszeit von  $\tau = 1,25$  h additiv aus den Einzelumsätzen errechnet, in ihrer Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur  $T$  [°C] auf. Die Gerade der Wärmebilanz durch den Kurvenpunkt der gewählten Reaktionstemperatur 75°C darf in keinem Fall unterhalb der Kurve

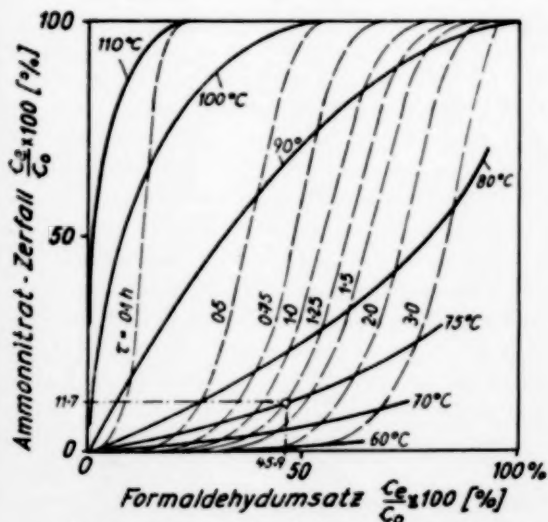


Abb. 8. Das Verhältnis der beiden Umsetzungen im Strömungsrohr.

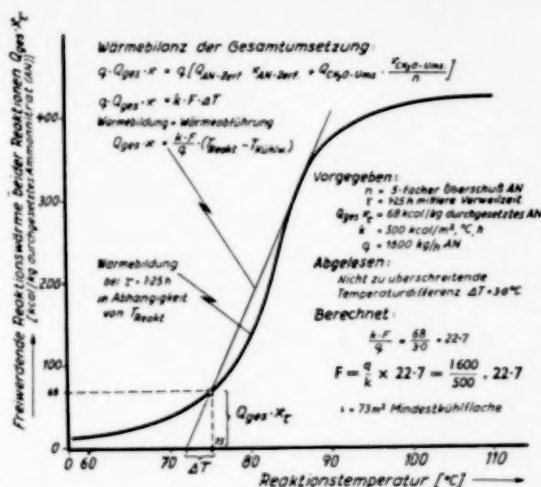


Abb. 9. Die Ermittlung der Mindestkühlfläche für die Reaktionstemperatur 75°C.

liegen, damit die Reaktionswärme bei allen etwa durch verstärkten Ammoniumnitraterfall auftretenden höheren Temperaturen auch sicher abgeführt werden kann. Legt man als Grenzfall die Gerade als Tangente an die S-förmig gebogene Kurve, so schneidet sie auf der Abszisse die niedrigste Kühlmitteltemperatur  $T = 72^\circ\text{C}$  ab, aus der sich die maximal zulässige Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsgemisch und Kühlmittel in Höhe von  $\Delta T = 3^\circ\text{C}$  ergibt. Legt man eine Wärmedurchgangszahl von  $k \approx 500$  kcal/m<sup>2</sup> · °C · h und für 200 moto Hexogen einen Ammoniumnitratsdurchsatz von 1600 kg/h zugrunde, so ergibt sich die mindestens erforderliche Kühlfläche nach der Gleichung

$$\frac{Q_{Ges} \cdot x_r}{\Delta T} = \frac{k \cdot F}{q} \text{ zu } F = 73 \text{ m}^2.$$

Zur Sicherheit wird man sie natürlich etwas grösser auslegen.

Bei einem Durchsatz von 3,0 m<sup>3</sup>/h Reaktionsgemisch errechnete sich das erforderliche Reaktionsvolumen einschliesslich des Volumens der N<sub>2</sub>O-Blasen zu rund 4 m<sup>3</sup>, und zwar wurde es, um die erforderliche grosse Kühlfläche unterzubringen, durch eine ganze Anzahl hintereinander geschalteter Röhrenbündel realisiert, aus denen das entstehende N<sub>2</sub>O ausgasen konnte.



Für die Gesamtapparatur ergab sich so das in Abb. 10 wiedergegebene charakteristische Bild, dass die Kaltbehandlung mit dem sehr schnell und stark exotherm verlaufenden ersten Teil der Umsetzung in einer Umlaufapparatur erfolgte, die Heissbehandlung mit der langsamen Kondensationsreaktion und dem temperaturempfindlichen

des zugleich als Wärmeträger dienenden Reaktionsgases dafür benutzt wurden (Abb. 11). Sie hat sich bei den verschiedenen Reaktionen der deutschen Bunasyntese in Anlagen von jeweils mehreren Zehntausend Jahrestonnen bewährt [16].

Für unsere Versuche zur Vorausprojektierung solcher Gemischtphase-Reaktoren haben wir die

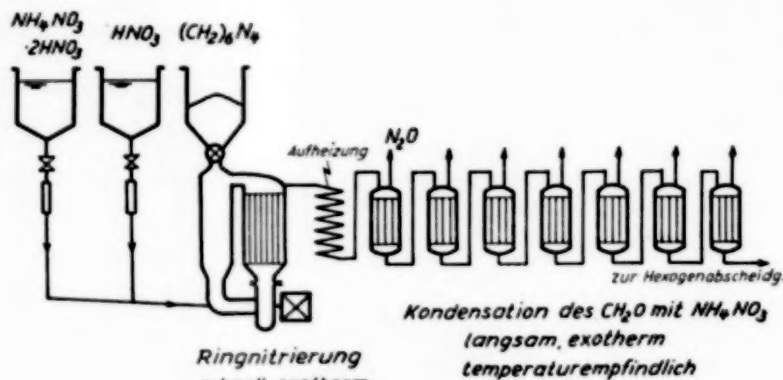


ABB. 10. Das Schema der Nitrierapparatur.

Ammoniumnitratzerfall aber in einer Kaskade, in welcher die Rückvermischung vermieden und die Reaktionstemperatur sicher eingehalten wurde. Die hier erprobte Kombination der beiden extremen Reaktortypen Rührkessel und Strömungsrohr wird für die häufig vorkommende Aufgabe, bei einer schwierig zu beherrschenden Reaktion unter exakt einzuhaltenden Bedingungen einen möglichst weitgehenden Umsatz zu erreichen, ganz generell eine gute Lösung darstellen.

## 2. Die Wärmeabführung aus Hochdruckreaktoren

Eine der wichtigsten Ausführungsformen katalytischer Reaktionen, die zu der Ausdehnung der Katalyse auf so vielfältige Synthesen wesentlich beigetragen hat, ist die Umsetzung einer über einen festangeordneten Kontakt rieselnden Flüssigkeit mit einem Reaktionsgas, besonders unter Hochdruck.

Diese Verfahrensweise ist in unmittelbarer Analogie zur Gasphasenkatalyse empirisch entwickelt worden, deren bewährte Standardapparatur mit dem 18 m hohen Hochdruckofen, dem diesem vorgeschalteten Vorheizer und dem nachgeschalteten Kühler und Abscheider, sowie dem Kreislauf

Synthese des 1,4-Butindiols aus wässriger Formaldehydlösung und Acetylen nach Reppe über Kupferacetylid-Kieselgelstränge-Kontakt gewählt, weil diese Umsetzung eindeutig nach der ersten Ordnung verläuft. Zudem wurde der Umsatz nicht durch die Auflösungsgeschwindigkeit des Acetylens in der wässrigen Phase behindert, weil unter den Betriebsbedingungen der Stofftransportwiderstand  $1/k_{\text{Transp}}$  wesentlich kleiner als der eigentliche Reaktionswiderstand  $1/k_{\text{Reakt}}$  war.

Unter diesen Voraussetzungen liess sich der chemische Umsatz beim kontinuierlichen Durchfluss aufgrund eines diskontinuierlichen Umsatzversuches und einer Bestimmung der Verweilzeitverteilung im Rieselofen mit Hilfe einer graphischen Zuordnungsmethode ausreichend genau vorausberechnen. Die Abb. 12 zeigt die dabei festgestellte gute Übereinstimmung von Berechnung und Experiment, über die im einzelnen bereits früher berichtet wurde [5, 6, 12].

Hier soll mehr auf den Zusammenhang der Reaktionskinetik mit den wärme- und betriebstechnischen Erfordernissen des Verfahrens eingegangen werden. Bei deren gegenseitiger Abstimmung musste auch der betriebswirtschaftliche



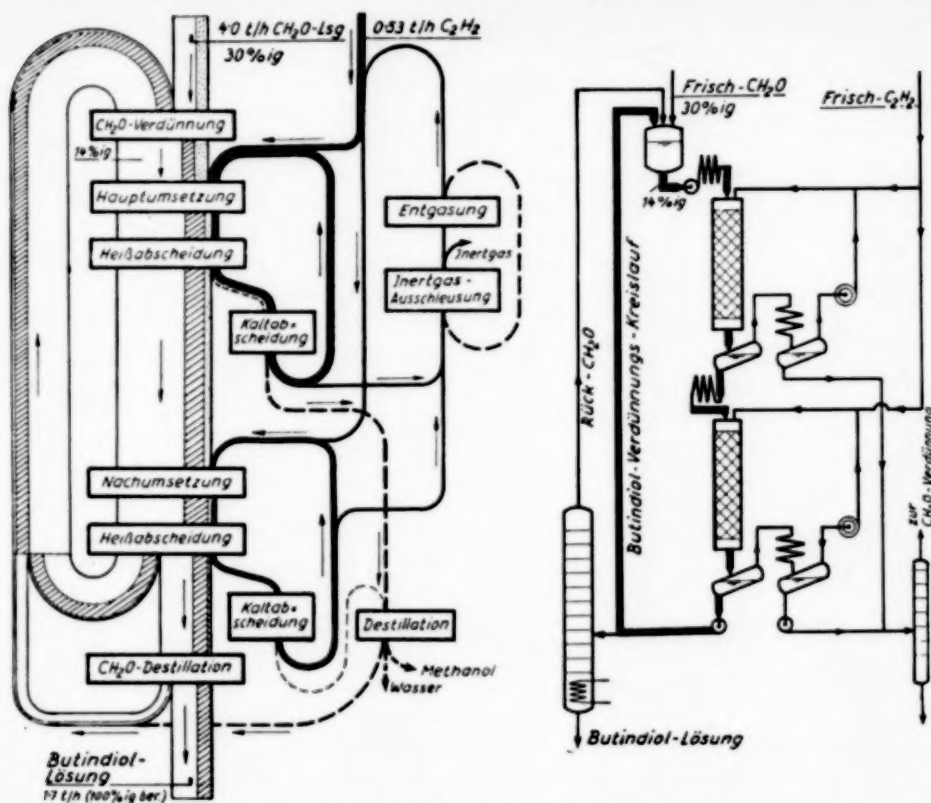


Abb. 11. Die Butindiolapparatur, stark schematisiert.

Gesichtspunkt der teuren Hochdruckapparatur stark mitberücksichtigt werden, die, obwohl die Reaktion bei nur ca. 6 atü abließ, als Sicherung gegen den möglichen Acetylenzerfall erforderlich war.

Bei derartigen Hochdruckreaktoren besteht die grundsätzliche Schwierigkeit, dass die Reaktionswärme nicht durch die dicke Reaktorwand abgeführt werden kann, sondern nur mittels eines starken Wärmeträgerkreislaufs, gewöhnlich des Reaktionsgases selbst, der die im Reaktor aufgenommene Wärme in nachgeschalteten Kühlaggregaten wieder abgibt. Infolgedessen wird die Gestaltung der Apparatur und die Wahl der Betriebsbedingungen durch die wärmetechnischen Erfordernisse sehr stark, oft sogar grundlegend bestimmt.

In der Literatur [17] ist allgemein angegeben, dass der Formaldehyd einerseits mit Butindiol-

sung auf etwa 14% [18] verdünnt und andererseits je Ofen nur zu etwa 58% [19] umgesetzt wird, wodurch der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gehalt im ersten Ofen bis auf etwa 6%, im zweiten bis auf etwa 2,5% absinkt. Der Rest wird durch Destillation wiedergewonnen und zurückgeführt. Beide Massnahmen, Verdünnung wie unvollständige Umsetzung, sind

Diskontinuierlicher Versuch:  $k_{\text{eff}} = 0.0198 (\text{min}^{-1})$

entspr. kontinuierl. Durchsatz:  $k_{\text{eff}} = 0.0198 \cdot \frac{0.963}{0.989} = 0.0193$

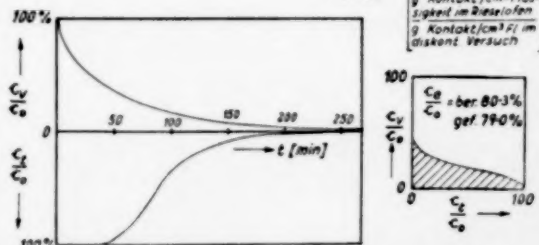


Abb. 12. Die Butindiolbildung im Rieselverfahren.

nur aufgrund der obigen Gesichtspunkte verständlich.

Bei der angegebenen Belastung des Reaktors mit 10,4 t/h 14%iger Formaldehydlösung wird bei einem Umsatz von 58% und einer Reaktionswärme von 24 kcal/Mol gebildetes Butindiol [17] eine Reaktionswärme von  $Q_R = 332\,000$  kcal/h frei (Abb. 13), von der durch die Aufwärmung der

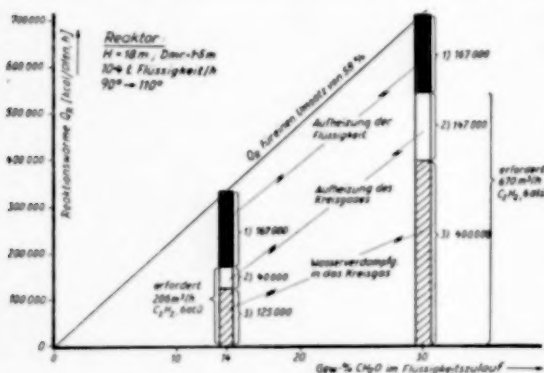


ABB. 13. Die Wärmebildung und -abführung bei der Butindiolreaktion.

Flüssigkeit von 90° auf 110°C etwa die Hälfte (167 000 kcal/h) abgeführt wird. Die andere Hälfte muss durch das Kreisgas aufgenommen werden, dadurch dass es sich von 20° auf 110° aufheizt und ausserdem mit Wasserdampf sättigt. Dafür sind 206 m³/h Acetylen von 6 atü erforderlich, was mit der Ansaugleistung und der Förderhöhe (ca. 1,5 at) einer grossen Wasserringpumpe in Einklang steht und auch mit der Literaturangabe [18] übereinstimmt.

Wollte man dagegen die übliche 30%ige Formaldehydlösung unverdünnt durchsetzen, so würde zwar die Raum-Zeit-Ausbeute auf über das Doppelte steigen, der Aufwand für die Apparatur also nur halb so hoch werden, aber zur Abführung der dann 714 000 kcal/h betragenden Reaktionswärme wäre eine Kreisgasmenge von 670 m³/h Acetylen (6 atü) erforderlich. Diese Menge würde einerseits einen viel zu hohen Umpumpaufwand und andererseits eine zu hohe Gasgeschwindigkeit, d.h. einen zu hohen Druckverlust im Ofen usw. ergeben.

Auch dass man den Formaldehyd im einmaligen Durchgang durch die Öfen nur zu etwa 80–90%

umsetzt und den Rest abtrennt und zurückführt, wird durch reaktionskinetische Nachrechnung verständlich. Für einen (angenommen) 97%igen Umsatz des eingesetzten 14%igen Formaldehyds müsste man die Zahl der Hochdruckreaktoren verdoppeln, was wesentlich aufwendiger wäre, als die nachgeschaltete Destillierkolonne.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass eine Durchführung der Reaktion in der Sumpffphase mit suspendiertem Kupferacetylid, trotz des kinetisch bedingten Vorteils, dass nur ein Sechstel des Reaktionsraumes erforderlich wäre [5], wegen der Explosionsgefahr damals nicht in Frage kam.

Aber auch bei ungefährlichen Reaktionen hat sich das Arbeiten mit festeingebautem Kontakt, trotz der durch die ungleichmässige effektive Verweilzeit der Rieselflüssigkeit bedingten geringen Raum-Zeit-Ausbeute erhalten, und zwar besonders bei Hochdruckreaktionen, wo die einmal vorhandenen Einrichtungen des gemeinsamen Gaskreislaufs für mehrere Öfen, der zentralen Spitzenvorheizung für die Kontaktreduktion usw. die Anschaltung weiterer Prozesse mit den gleichen Apparaten sehr erleichtern.

Es ist im Rahmen dieses Aufsatzes unmöglich, alle die bei solchen Hochdruckverfahren zu beachtenden vielfältigen und sich oft gegensätzlich auswirkenden Faktoren auch nur einigermaßen befriedigend zu behandeln. So ist z.B. die oft nachteilige unterschiedliche effektive Verweilzeit der Durchsatzanteile, die eine geringere Raum-Zeit-Ausbeute bedingt, bei stark exothermen Reaktionen wie der Sumpffphase-Kohlehydrierung, geradezu eine Notwendigkeit, um die Entstehung sonst nicht zu beherrschender Reaktionswärme auf ein grösseres Volumen zu verteilen, aus dem diese dann durch Kaltgas oder gar Kühlschlangen abgeführt werden kann. Es ist dies das gleiche Moment, das bei Gasphasereaktionen vielfach zur Anwendung des Wirbelschichtprinzips geführt hat.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich alle diese komplexen Zusammenhänge in ähnlicher Weise, wie im obigen Beispiel gezeigt wurde, aufgrund der heutigen Kenntnis der technischen Reaktionsführung und aufgrund einfacher Experimente bei neuen Verfahren auch im voraus weitgehend quantitativ aufklären lassen.

### 3. Die optimalen Betriebsbedingungen eines Perkolationsverfahrens

Dass man bei neuen Verfahren die kontinuierliche Arbeitsweise nicht von vornherein als die beste ansehen darf, sondern wegen der Reaktionskinetik Konzessionen, zum Beispiel in Richtung zum halbkontinuierlichen Betrieb machen muss, soll das folgende Beispiel der Holzhydrolyse nach dem Madison-Verfahren zeigen, das wegen des in den letzten Jahren erfolgten Aufschwungs der Holzchemie interessierte. Sägespäne wurden chargenweise in Reaktionstürme eingefüllt und bei einer von 170° auf 190° steigenden Temperatur mit 0,5%iger Schwefelsäure, die in kurz aufeinanderfolgenden Schüben mittels Sattedampfs durch die Füllung gepresst wurde, im Laufe von 3 Stunden praktisch vollständig umgesetzt [20].

Es war die Frage, ob dieses apparativ so einfache Verfahren auch für die Gewinnung kristallisierter Glukose in Frage kam, was davon abhing, welche Menge der primär gebildeten Glukose unter den Reaktionsbedingungen zu Laevulinsäure u. dergl. zersetzt wurde, da diese Zersetzungsprodukte bei der Kristallisation die gleiche Menge Glukose in Lösung hielten [21]. (Bei der Holzhydrolyse mit 41%iger Salzsäure von 20° tritt praktisch keine Glukosezersetzung ein [21].)

Die Geschwindigkeit der beiden konkurrierenden Reaktionen beim Madison-Verfahren, der Cellulosespaltung zu Glukose und deren Zersetzung, sind

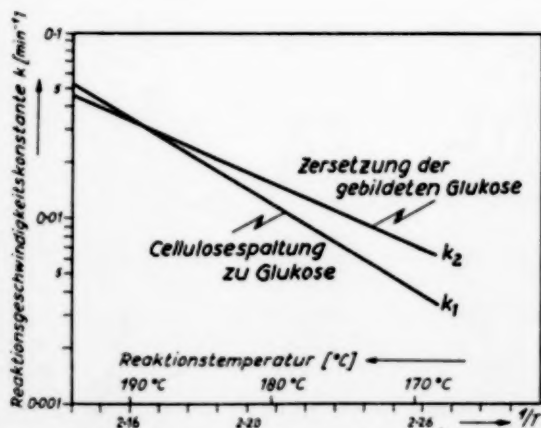


ABB. 14. Die Temperatureabhängigkeit der Cellulosespaltung und der Glukosezersetzung.

in diskontinuierlichen Versuchen von J. F. SAE-MAN [22] bestimmt worden und in Abb. 14 dargestellt. Das Problem war nun, das in der aus dem Reaktor ablaufenden wässrigen Lösung vorliegende Verhältnis von Glukose zu Zersetzungsprodukten bei der optimalen mittleren Verweilzeit

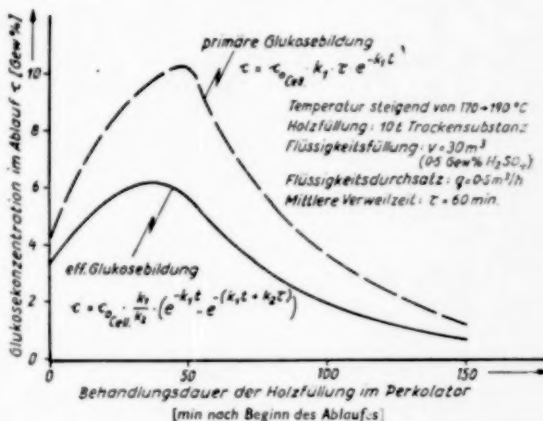


ABB. 15. Die berechnete Glukoseausbeute des Madison-Percolator-Verfahrens.

von  $\tau = 60$  min. in seiner Abhängigkeit von der Behandlungsdauer der Holzfüllung zu bestimmen. Es liessen sich geschlossene Umsatzformeln ableiten, deren Ergebnis in Abb. 15 graphisch dargestellt ist. Für den in der tragbaren Zeit von 2,5 Std. erreichbaren Celluloseumsatz von 90% errechnete sich die Menge der erhalten gebliebenen Glukose zu 64% des Umsatzes, die der zerstörten Glukose zu 36% bei einer Konzentration der erhalten gebliebenen Glukose von 3,4% im Durchschnitt der ablaufenden Lösung. Dies bedeutet, dass durch Eindampfen und Kristallisation keine industriell befriedigende Ausbeute an kristallisierter Glukose erhalten werden kann.

Diese aufgrund diskontinuierlicher Versuche berechnete Ausbeute deckt sich mit der in der Literature angegebenen Ausbeute eines kontinuierlich arbeitenden Versuchesperkolators von 0,7 m³ Inhalt: Die Ausbeute an unzersetzter Glukose wurde zu 57,5% der Theorie berechnet und zu 54,2% gefunden [23], die Konzentration zu 3,4% berechnet und zu 5,1% gefunden. Der geringe Unterschied beruhte, neben der Unsicherheit der Analyse und der möglichen Abweichung der

Temperatur, hauptsächlich darauf, dass der Durchfluss, der bei der Berechnung als streng kontinuierlich vorausgesetzt wurde, im Versuchspertolator in kurzen Stößen erfolgte. Die infolge-

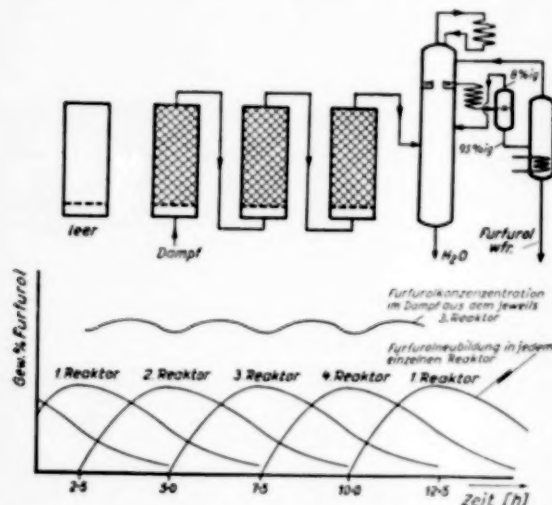


Abb. 16. Das Prinzip der Furfurolgewinnung aus pentosanhaltigem Pflanzenmaterial.

dessen sparsamere Verwendung von Flüssigkeit erklärt die gefundene höhere Konzentration; die längere Verweilzeit bedingt eine stärkere Zersetzung und demzufolge geringere Ausbeute. Die Abweichungen erscheinen jedoch gering gegenüber der Tatsache, dass man einen solchen Prozess überhaupt vorausberechnen kann.

Es ist selbstverständlich, dass man nach der gleichen Methode umgekehrt für eine vorgegebene Produktionshöhe die erforderliche Zahl und Grösse der Perkolatoren berechnen, dabei Ausbeute, Glukosekonzentration, Dampfverbrauch, Investierungskosten usw. gegeneinander zum wirtschaftlichen Optimum abgleichen und so in der vorliegenden Frage nach dem zweckmässigen Verfahrensprinzip der Holzhydrolyse die richtige Entscheidung treffen kann.

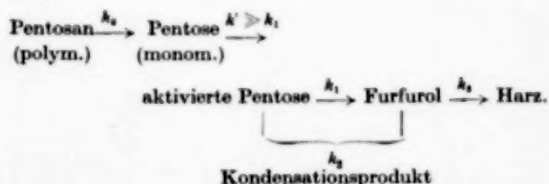
#### 4. Die Ausbeutesteigerung durch Unterbindung einer Folgereaktion

Um die Anwendungsbreite der technischen Reaktionskinetik im Rahmen dieser Arbeit einigermaßen zu umreissen, soll als letztes am Beispiel der

Furfurolbildung aus pentosanhaltigem Pflanzenmaterial gezeigt werden, wie eine höchst undurchsichtige Umsetzung, die erst im Laufe langer Jahre aus einem sehr unbefriedigenden Stand zum rationellen Grossverfahren vervollkommen wurde, sich mit den heutigen Mitteln der Reaktionskinetik schon aufgrund spärlicher Einzeldaten so gut durchleuchten lässt, dass die optimale Arbeitsmethode und die entscheidenden Kostenfaktoren durch relativ wenige weitere Untersuchungen vorausbestimmt werden können.

Zur Furfurolgewinnung wird pentosanreiches Pflanzenmaterial in einem Reaktor mit etwa einem Drittel seines Gewichtes an 7%iger Schwefelsäure befeuchtet und unter dauerndem Umwenden etwa 7 h lang bei etwa 150° von Wasserdampf durchströmt (Abb. 16) [24]. Durch Verwendung mehrerer, im Abstand von etwa 2½ h beschickter Reaktoren wird ein gleichmässig zusammengesetztes Wasserdampf-Furfurol-Gemisch mit etwa 10% Furfurolgehalt erhalten, aus dem das Furfurol durch Destillation abgetrennt wird.

Die geringe Furfurolausbeute von nur etwa 10% der Pflanzensubstanz, entsprechend etwa 30–35% der Theorie, wird durch zwei Folgereaktionen, denen das gebildete Furfurol in der flüssigen Phase unter dem katalytischen Einfluss der H-Ionen unterliegt, nämlich die Furfurolverharzung und die Furfurolkondensation mit einem Teil der gebildeten Pentosen [25], bedingt. Der Reaktionsmechanismus stellt sich demnach folgendermassen dar :



Der entscheidende Grundgedanke des Verfahrens ist, das entstehende Furfurol sofort mit Wasserdampf abzudestillieren, so dass seine Konzentration in der flüssigen Phase über die gesamte Dauer der Behandlung so gering bleibt, dass der Umsatz der Fehlreaktionen weitgehend zurückgedrängt wird.

Die unter diesen Bedingungen erzielbare Furfurolausbeute lässt sich durch die folgenden beiden



Geschwindigkeitsgleichungen beschreiben :

1. die Pentosebildung aus Pentosan

$$\frac{d[\text{Pentose}]}{dt} = k_0[\text{Pentosan}] - k_1[\text{Pentose}]$$

2. die Furfurolbildung aus (monomerer) Pentose

$$\frac{d[\text{Furfurol}]}{dt} = k_1[\text{Pentose}] - k_2[\text{Pentose}]^{7/6} \cdot \frac{[\text{Furfurol}]^{1/2}}{W} - k_3 \frac{[\text{Furfurol}]}{W}$$

Dabei ist  $W$  der sogenannte Verteilungswert [25], der angibt, wieviel Mal mehr Furfurol gebildet wird, als unter der Wirkung der gleichzeitigen Wasserdampfdestillation in der wässrigen Phase verbleibt und dort den unerwünschten Folgereaktionen unterliegt. Die Grösse des Verteilungswertes  $W$  wird einmal durch die Menge des Ausblasedampfes und weiter durch das bei den betreffenden Bedingungen von Temperatur und Druck sich einstellende Verhältnis der Furfurolkonzentration in der Dampfphase zu der in der Flüssigkeitsphase bestimmt; dieses Verhältnis hängt bei dem kontinuierlichen Vorgang natürlich auch noch von der Geschwindigkeit und der Dauer des Austausches zwischen den beiden Phasen ab.

Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen sind in Abb. 17 dargestellt, wobei für das Pentosengemisch dessen Hauptkomponente Xylose als repräsentativ angesehen wurde. Die Werte der Xylosezersetzung, der Furfurolverharzung und der Furfurol-Xylose-Kondensation waren bereits in anderem Zusammenhang mit verdünnter Lösung in 1%iger Salzsäure bei Temperaturen zwischen 140° und 160° bestimmt bzw. indirekt aus der Furfurolausbeute rechnerisch ermittelt worden [11, 12, 26].

Die in der Literatur beschriebenen Versuche über die Geschwindigkeit der Pentosanspaltung [27] mit verdünnter Schwefelsäure wurden aufgrund der nachgewiesenen Proportionalität zur H-Ionenkonzentration auf die gleiche Säurestärke umgerechnet (1%ige HCl  $\approx$  2,8%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Die Spaltung des Celluloseanteils zu Glukose, die sich ebenfalls mit dem Furfurol kondensieren könnte,

ist bei 150° noch unwesentlich (vergl. Abb. 14).

Für eine erste grundsätzliche Aussage war es, um das richtige Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zu haben, wichtig, diese sämtlich auf die gleiche H-Ionenkonzentration (2,8%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) umzurechnen, für die gesicherte Werte

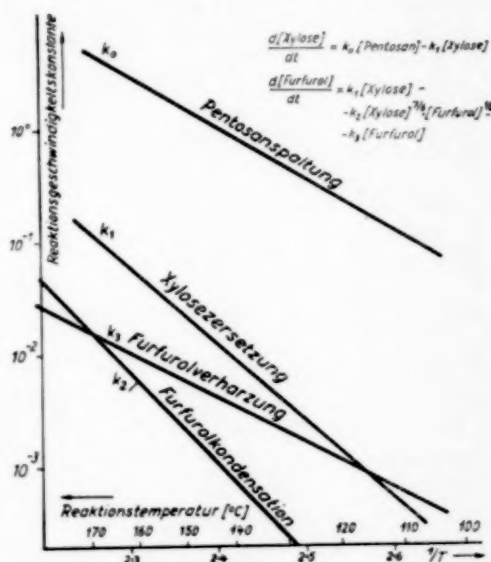


Abb. 17. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Pentosanspaltung sowie der Furfurolbildung, -verharzung und -kondensation.

vorlagen. Diese war zwar niedriger als im Betrieb, und es ergab sich dadurch bei der Berechnung der Furfurolausbeute in deren Abhängigkeit von der Behandlungsdauer ein Fehler, doch wurde so die noch nicht gesicherte Extrapolation auf die höhere Säuerkonzentration vermieden.

Weiter musste der Unterschied im Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von etwa 60 g/Liter bei den Versuchen gegen 3350 g/Liter im Betrieb mangels ausreichender Literaturangaben vorerst noch unberücksichtigt bleiben, obgleich der Umsatz dadurch sicherlich beeinflusst wird [28].

Trotzdem zeigt die mit solchen Werten durchgeführte Lösung der obigen Differentialgleichungen (Abb. 18) mit dem Elektronenrechner IBM 650, für die wir dem Institut für praktische Mathematik der Technischen Hochschule Darmstadt (Prof. Dr. WALTHER) zu Dank verpflichtet sind, die ver-



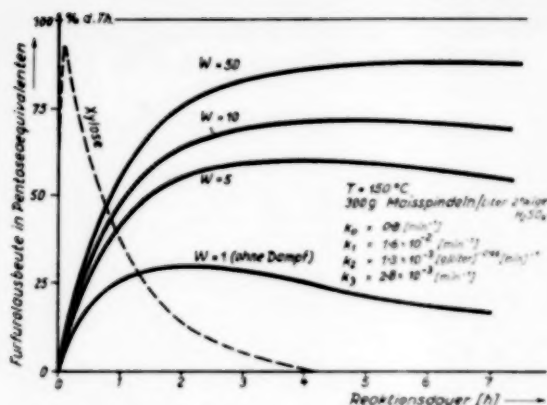


Abb. 18. Die Furfurolausbeute in Abhängigkeit von Reaktionsdauer und Ausblasedampf.

schiedenen Einflüsse in einleuchtender Weise: Das Pentosan wird sehr rasch zu Pentose gespalten (vergl. die gestrichelte Kurve für Xylose), die sich dann wesentlich langsamer, im Laufe von mehreren Stunden, in Furfurol umwandelt. Ohne Ausblasung des Furfurols, würde dessen Ausbeute, als Resultante zwischen Furfurolbildung und -verbrauch, nach 2 Stunden ein Maximum in Höhe von etwa 28% d.Th. erreichen.

Durch die Anwendung von Ausblasedampf, durch welche die in der flüssigen Phase verbleibende Furfurolmenge auf den W = 5ten, 10ten und 50ten Teil der gebildeten Menge herabgesetzt wird, liesse sich die Furfurolausbeute wesentlich steigern. Doch zeigen bereits einfache Überschlagsrechnungen, dass dieser Möglichkeit durch den hohen Dampfverbrauch sehr bald eine wirtschaftliche Grenze gesetzt ist, die mit der in der Literatur angegebenen Betriebsausbeute von etwa 30–35% d.Th. in Einklang steht.

So zeigt dieses, schon an das Gebiet der sogenannten experimentellen Mathematik grenzende Beispiel, wie die reaktionskinetische Durchrechnung eines Verfahrens selbst bei nur spärlichen Daten zu einem sehr zielstrebigem Versuchsprogramm führt. Man braucht nämlich nur noch die  $k_0$ -Werte der Pentosanspaltung für die im technischen Reaktor vorgesehenen Bedingungen von Feststoffverhältnis und Säurekonzentration experimentell festzustellen, um die optimale Betriebsweise genau vorausberechnen zu können.

(Eingetroffen: 22 Februar 1957)

#### IV. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Wenn für die Anwendung der Reaktionskinetik bei der Berechnung technischer Reaktoren im Rahmen dieser Arbeit auch nur wenige Beispiele behandelt werden konnten, so zeigen diese doch, dass in der relativ kurzen Entwicklungszeit dieses Gebietes schon sehr nützliche Ergebnisse erzielt worden sind.

In dem recht geschlossenen System von Berechnungsmethoden, das praktisch alle wichtigen Reaktions- und Reaktortypen umfasst, besteht wohl die grösste Lücke bei den gemischtphasigen Reaktionen. Und zwar fehlt es dort weniger an der theoretischen Bearbeitung als an der experimentellen Bestimmung der Stoffübergangsgeschwindigkeiten. Zwar liegen aus dem Gebiet der Absorption gewisse Ansätze vor, doch beziehen sich diese vorwiegend auf die Kombination von langsamem Stoffübergang und schneller Reaktion (z.B. Ionenreaktionen), während in Reaktoren beide Geschwindigkeiten vielfach von gleicher Grössenordnung sind. Besonders für Reaktionen, bei denen die Auflösung eines der Reaktanden der geschwindigkeitbestimmende Schritt ist, fehlen ausreichende Unterlagen für die Übertragung des Laborversuchs auf technische Verhältnisse und zwar bei allen diesbezüglichen Ausführungsformen, seien es Rieselsäulen, Blasensäulen oder mechanische Gas- bzw. Flüssigkeitsverteilungsvorrichtungen; die summarische Beschreibung der komplexen Vorgänge in ihrer Abhängigkeit von den einzelnen Bedingungen durch eine effektive Gesamtgeschwindigkeitskonstante kann nur als Notlösung betrachtet werden.

Klar zu Tage getreten ist in den gezeigten Beispielen auch der starke Einfluss der ausserhalb der Reaktionskinetik liegenden apparatebaulichen, betriebswirtschaftlichen und sonstigen Gesichtspunkte. Nur in deren gegenseitigem Ausgleich unter dem obersten Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit lassen sich Entwicklung und Bau chemischer Anlagen rationell gestalten.

Anmerkung—Der Verfasser ist seinen Mitarbeitern H. HOFMANN, W. RASKOB, K. KIRSCHMANN und K. H. SIMMROCK für die Unterstützung bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

# LISTE DER SYMBOLE

$a$ Konzentration des Reinstoffs im Kreislauf und in der Ausscheidung	$W$ Verteilungswert, d.i. das Verhältnis der insgesamt gebildeten Menge eines Stoffes zu der reaktionsfähig in einer Phase verbleibenden Menge
$c$ Konzentration in Mol/Liter bzw. kg/Liter	$x$ Umsatz [% des Eingangs]
$f$ Konzentration des Reinstoffs im Frischzugang	$Y$ Ausbeute in Prozent des Reinstoffs bezogen auf den Reinstoffgehalt des Frischzuganges
$F$ Wärmeübertragungsfläche	
$k$ Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion bzw. eines Stoff- oder Wärmetransportes	
$n$ Zahl der Einzelgefäße einer Rührkesselskaskade	<i>Indices</i>
$q$ Durchsatz [Menge pro Zeiteinheit]	$0$ Anfangszustand
$Q$ Wärmemenge pro Zeiteinheit	$e$ entstehender Stoff
$T$ Temperatur	$v$ vergehender Stoff
$\tau$ mittlere Verweilzeit des Durchsatzstromes	$\infty$ stationärer Zustand
$v$ Nutzvolumen eines Reaktionsapparates	$t$ Zustand zur Zeit $t$

## LITERATURVERZEICHNIS

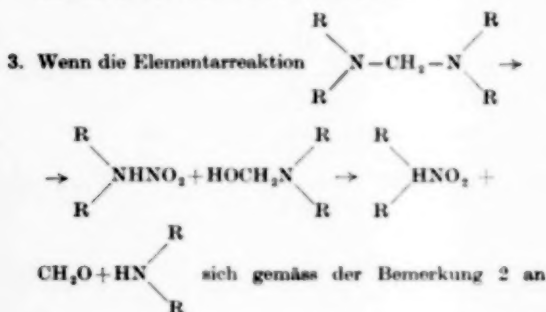
- [1] ULLMANN; *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl., Urban und Schwarzenberg München 1953.
- [2] HOUGEN, O. A. und WATSON, K. M.; *Chem. Proc. Princ.* III., John Wiley & Sons 1947.
- [3] EKLUND, R. B.; *Vortrag auf der Conference Européenne de Génie Chimique*, Paris 1956.
- [4] MASON, D. R. und PIET, E. L.; *Ind. Eng. Chem.* 1950 **42** 817.
- [5] SCHOENEMANN, K.; *Dechema Monogr.* 1952 **21** 229.
- [6] HOFMANN, H.; *Dissertation* Darmstadt 1954.
- [7] CORRIGAN, T. E. und YOUNG, E. F.; *Chem. Eng.* 1956 **63** 207.
- [8] BILOUS, O. und PIET, E. L.; *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, 1956, **1** 480.
- [9] RASKOB, W.; *Dissertation* Darmstadt 1957.
- [10] KIRSCHMANN, K.; *Dipl. Arb.* Darmstadt 1955.
- [11] SCHOENEMANN, K.; *Dechema Monogr.* 1957 **29** im Druck.
- [12] SCHOENEMANN, K. und HOFMANN, H.; *Chem. Ing. Techn.* 1957 **29** im Druck.
- [13] CIOS-Report Nr. 20/186.
- [14] VAN HEERDEN C.; *Ind. Eng. Chem.* 1953 **45** 1242.
- [15] VAN KREVELEN, D. W.; *Chem. Ing. Techn.* 1955 **27** 124.
- [16] REPPE, W.; *Chemie u. Technik der Acetylen-Druckreaktionen*. Verlag Chemie, Weinheim 1951.
- [17] TRIESCHMANN, H. G.; *Aethinylisierung*.  
ULLMANN; *Enzyklopädie der technischen Chemie* 3. Aufl., Bd.3 S.109, 1953.
- [18] BIOS-Ber. 367.
- [19] FIAT-Ber. 926.
- [20] HARRIES, E. E. und BEGLINGER, E.; *Ind. Eng. Chem.* 1946 **38** 890.
- [21] SCHOENEMANN, K.; Das neue Rheinauer Holzverzuckerungsverfahren, VI. Expert Meeting of the Food and Agriculture Organization of the United Nations, Stockholm 1953, [Bericht der FAO Rom 54/2/767 ref. in *Chem. Eng.* 1954 **61** 138 und *Ind. Eng. Chem.* 1954 **46** 13A].
- [22] SAEMAN, J. F.; *Holzforschung* 1949 **4** 1.
- [23] HARRIES, E. E. und BEGLINGER, E.; *Ind. Eng. Chem.* 1945 **37** 12.
- [24] U.S.P. 1.919.877 Quaker Oats Comp., ref. ULLMANN, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3 Aufl. Bd.7, S.710.
- [25] SIMMROCK, K. H.; *Dipl. Arb.* Darmstadt 1955.
- [26] SIMMROCK, K. H.; *Dissertation* Darmstadt 1957.
- [27] DUNNING, J. W. und LATHROP, E. C.; *Ind. Eng. Chem.* 1945 **37** 24.
- [28] BRYNER, L. C. und a.; *Ind. Eng. Chem.* 1936 **28** 206.

# DISKUSSION

Dr. Ir. A. KLINKENBERG:

Bemerkungen in Bezug auf den Mechanismus der Hexamin-Nitrierung:

1. Auf Seite 164 ist die Differenz zwischen der 2. und der 1. Formel gleich der 3. Formel bis auf einen Unterschied von  $113 - 92 + 64 = 85$  kcal/mol. Kann dieser Unterschied auf den Temperaturunterschied "kalt-heiss" zurückgeführt werden?
2. Das  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ -Molekül hat Tetraeder-Symmetrie mit gleichwertigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Abbau könnte sich stufenweise vollziehen, wie für die Hydrolyse des analogen  $(\text{PO}_4)_4$  bekannt ist, wo alle Zwischenstufen bis zur Orthophosphorsäure auftreten. Sind Anzeichen für das Auftreten anderer Produkte bekannt?



willkürlichen Stellen im Molekül wiederholen kann, sollte man auf  $\text{NH}_2-\text{NO}_2$  kommen. Diese Verbindung ist sehr unbeständig und bildet  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Ich möchte also als Anregung geben, dass das  $\text{N}_2\text{O}$  vielleicht gar nicht von der schwierig zu verstehenden  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Zersetzung herrührt.

Prof. Dr. K. SCHOENEMANN:

1. Die drei Formeln stehen in keinem stoechiometrischen Zusammenhang. Bei der Kaltbehandlung werden von 100 kg eingesetzten Hexamethylenetetramin 80 kg nitriert und 20 kg restlos verseift. Der an beiden Anteilen entstehende Formaldehyd wird bei der Heissbehandlung umgesetzt.
- 2 und 3.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus beruht auf einer quantitativen Erfassung aller Reaktionsprodukte, die mit der gleichen Genauigkeit wie etwa eine organische Elementaranalyse durchgeführt wurde, d.h. mit

einem nicht aufgeklärten Fehler von ca. 0-3% bezogen auf den gesamten Umsatz.

Die so angestellte Materialbilanz wird durch die beiden Gleichungen der Hexogenbildung und des Ammoniumnitratszerfalls völlig befriedigend geklärt. Auch die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser beiden Reaktionen und deren Abhängigkeit von der Temperatur konnten genau festgestellt werden.

Es schien damals auch naheliegend, eine Zwischenreaktion anzunehmen, aber wir haben keine gewusst. So ist Dr. KLINKENBERGS Annahme in der Tat eine sehr befriedigende Erklärung unseres experimentellen Befundes, für die ich ihm sehr dankbar bin.

Prof. Dr. H. I. WATERMAN:

In der Mitteilung von Prof. SCHOENEMANN sieht man, was für gute Resultate die reaktionskinetische Durchrechnung eines Verfahrens gibt, z.B. bei der Furfurolverwertung aus Pentosan.

Wir haben in quasihomogenen Systemen mit suspendiertem Kontakt mit der reaktionskinetischen Durchrechnung ebenfalls gute Hydrierung von Linolsäureestern zu Estern der Ölsäure, wobei die Bildung von Stearinsäureestern möglichst unterdrückt werden sollte.

Bei niedriger Temperatur schlug aber die reaktionskinetische Berechnung völlig fehl. Wir haben dafür wohl eine Erklärung geben können, sind aber andererseits zu einer ganz anderen Methodik der Voraussage gekommen, die auf einer Charakterisierung des Katalysators mittels zweier Parameter beruht. In dieser Hinsicht sei auf einem am 14. März im Koninklijk Instituut van Ingenieurs, Den Haag, gehaltenen Vortrag verwiesen.

Prof. Dr. K. SCHOENEMANN:

Die Mitteilung von Prof. WATERMAN ist eine sehr wichtige, da besonders für heterogene Systeme wie Reaktionen mit festem Kontakt, wie Prof. WATERMAN hervorgebracht, hat, schwer zu beschreiben sind.

Im allgemeinen kann man den Reaktionswiderstand bei heterogenen Reaktionen angeben wie:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{Transport}}} + \frac{1}{k_{\text{Reaktion}}}$$

Es ist sehr schwer, über die Teilkonstanten etwas Sicheres zu stellen. Ich sehe mit grossem Interesse der Methode von Prof. WATERMAN für die Lösung dieser komplexen Probleme entgegen.

# Verfahrensmässige Berechnungen des Stoffaustausches gelegentlich der Absorption von Stickstoffoxyden bei der Gewinnung von Salpetersäure\*

VON DR. W. BRÖTZ† und DR. F. SCHNUR

**Résumé**—Pour déterminer le gradient de pression partielle dans le cas d'absorption du bioxyde d'azote dans les installations industrielles de fabrication d'acide nitrique il est essentiel de connaître la condition du gaz et l'état d'équilibre au-dessus du liquide de ruissellement. L'oxydation continue de l'oxyde nitrique originairement présent ainsi que l'oxydation de l'oxyde nitrique se formant lors de l'absorption doivent être considérées.

Les facteurs influençant la constante de la vitesse d'absorption, comme le diamètre des colonnes à paroi mouillée et des anneaux Raschig, la vitesse du gaz, la quantité du liquide de ruissellement, la concentration de l'acide nitrique et du gaz nitrosé ont été étudiés dans des colonnes à paroi mouillée, dans une usine pilote ainsi que dans une installation industrielle. Ces études ont mené à une relation empirique pour la constante de la vitesse d'absorption.

**Zusammenfassung**—Die Bestimmung des treibenden Partialdruckgefälles bei der Stickstoffdioxid-Absorption in technischen Salpetersäure-Gewinnungsanlagen setzt die Kenntnis des Gaszustandes und des Gleichgewichtszustandes über der Berieselungsflüssigkeit voraus. Die stetige Oxydation des primär vorhandenen Stickstoffoxyds und diejenige des bei Absorption neu entstehenden Stickstoffoxyds müssen berücksichtigt werden.

In Nasswandkolonnen und einer kleintechnischen Versuchsanlage sowie auch in einer gross-technischen Anlage wurden die Faktoren untersucht, die die Absorptionsgeschwindigkeitskonstante beeinflussen, wie Durchmesser der Nasswandkolonnen und Raschigringe, Gasgeschwindigkeit, Menge der Berieselungsflüssigkeit, Konzentration der Salpetersäure und des nitroselhaltigen Gases. Aus diesen Untersuchungen wurde empirisch eine Beziehung für die Absorptionsgeschwindigkeitskonstante abgeleitet.

**Summary**—To determine the gradient of the partial pressure for the nitrogen dioxide absorption in industrial plants for the manufacture of nitric acid it is essential to know the gas condition and the state of equilibrium above the scrubbing liquid. The continuous oxidation of the nitrogen oxide primarily present and that of the nitrogen oxide resulting from absorption must be taken into account.

Wetted wall columns and a pilot plant as well as an industrial plant were used to study the factors influencing the absorption rate constant, such as diameter of the wetted wall columns and Raschig rings, gas velocity, quantity of scrubbing liquid, concentration of the nitric acid and of the gas containing nitrogen oxides. These investigations led to an empirical relation for the absorption rate constant.

DIE Geschwindigkeit der Absorption nitroser Gase zur Herstellung von Salpetersäure wurde mit einem Labor-Dünnschichtabsorber, einer halbertechnischen Versuchsanlage, die mit Raschigringen gefüllt war, und einer grosstechnischen Produktionsanlage gemessen. Schon CHAMBERS und

SHERWOOD haben 1937 mitgeteilt, dass bei Dünnschichtabsorbern die Geschwindigkeit der  $\text{NO}_2$ -Absorption sich in mancher Hinsicht so wie bei einem rein physikalischen Absorptionsprozess verhält, obgleich hierbei chemische Reaktionen auftreten. Für die Beschreibung physikalischer Absorptionsvorgänge ist die Zweifilmhypothese der Absorption entwickelt worden. Nach ihr kann an der Grenzfläche zwischen den strömenden gasförmigen und flüssigen Phasen je ein Grenzfilm sowohl auf der Gasseite als auch auf der Flüssigkeitsseite auftreten. Diese Grenzfilme bedingen

\* Auszug aus der Dissertation von F. SCHNUR [1]. Die Untersuchungen wurden durchgeführt im Betrieb und in den Laboratorien der Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten.

† Jetzt Th. Goldschmidt Aktiengesellschaft, Zweigniederlassung, Mannheim-Rheinau.



Diffusionswiderstände und beeinflussen damit die Geschwindigkeit des Absorptionsprozesses. Speziell bei der Absorption nitroser Gase ist der Diffusionswiderstand auf der Gasseite sehr viel grösser als auf der Flüssigkeitsseite, so dass bei Berechnungen letzterer vernachlässigt werden kann. In einem solchen Fall kann die Absorptionsgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$\dot{n} = F \cdot k_g \cdot (C_{fg} - C_{fs}) = F \cdot k_g \cdot \Delta C_f \quad (1)$$

beschrieben werden, wobei  $F$  die Austauschfläche,  $C_{fg}$  die Konzentration der zu absorbierenden Komponente im Gasraum,  $C_{fs}$  die Gleichgewichtskonzentration dieser Komponente im Gasraum bei der jeweils vorliegenden Zusammensetzung der Absorptionsflüssigkeit und  $k_g$  die Geschwindigkeitskonstante ist. Gibt man den Gehalt des Gases an der zu absorbierenden Komponente (Index  $f$ ) nicht als Molkonzentration  $C_f$ , sondern als Partialdruck  $p_f$  an und kann man wie im vorliegenden Fall mit dem idealen Gasgesetz

$$C_f = \frac{p_f}{R \cdot T} \quad (2)$$

rechnen, so ist

$$\dot{n}_f = F \cdot \frac{k_g^*}{R \cdot T} (p_g - p_s) = F \cdot \frac{k_g^*}{R \cdot T} \Delta p_f \quad (3)$$

Ist  $p_f$  nicht sehr klein gegenüber dem Gesamtdruck  $p$ , so ist die Rückdiffusion des Trärgases (Index  $n$ ) zu berücksichtigen durch

$$\dot{n}_f = F \cdot \frac{k_g^*}{R \cdot T} \cdot \frac{p}{\bar{p}_n} \cdot \Delta p_f \quad (4)$$

Hierbei ist  $\bar{p}_n$  das logarithmische Mittel des Partialdruckes des Trärgases.

GILLILAND und SHERWOOD [2] haben gefunden, dass, unter Berücksichtigung von  $k_g^* = k_g \cdot RT$

$$Sh = \frac{d}{x} = \frac{k_g \cdot R \cdot T \cdot d}{D_f} = c \cdot Re^{0,83} \cdot Sc_f^{0,44} \quad (5)$$

ist, wobei  $c$  bei rein physikalischen Absorptionen den Wert 0,023 hat. Nach CHAMBERS und SHERWOOD [3] ist bei der Absorption nitroser Gase diese Konstante aber merklich kleiner als bei physikalischen Absorptionen, und sie ändert sich mit

der Konzentration der Absorptionsflüssigkeit. Eine Erklärung für diese Beobachtung sehen die Autoren in Gasphasenreaktionen und Nebelbildungen, ohne dass hierfür die Abhängigkeit von Apparateabmessungen und Betriebsbedingungen gegeben werden kann. Bei der Auswertung ihrer Messungen berücksichtigen CHAMBERS und SHERWOOD das Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  im Gasraum, indem sie annehmen, dass beide Gase getrennt nebeneinander zur Phasengrenze diffundieren. Ihren Gleichgewichtsdruck über der Absorptionssäure setzen sie gleich Null.

Wir versuchten, durch Messungen und Rechnungen offene Fragen zu klären und hierbei die mit Laboratoriumskolonnen, halbtechnischen Apparaturen sowie Produktionsanlagen gewonnenen Ergebnisse zu koordinieren.

An Dünnschichtabsorbern mit verschiedenem Durchmesser wurde der Einfluss des  $\text{NO}_2$ -Gehaltes des Gases, der Gasgeschwindigkeit und des Flüssigkeitsdurchsatzes geprüft. Es ergab sich neben der Bestätigung der Befunde von CHAMBERS und SHERWOOD über die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von Gas- und Flüssigkeitsbelastung eine überraschend starke Abhängigkeit der Konstanten der GILLILAND'schen Gleichung vom Rohrdurchmesser.

In der halbtechnischen Versuchsanlage wurde an einem Raschigringturm mit einem Durchmesser von 600 mm der Einfluss von Gasgeschwindigkeit und Säuredurchsatz, Raschigringdurchmesser und Füllkörperanordnung (gesetzte und geschüttete Ringe) untersucht. Diese Größen konnten in der technischen Produktionsanlage nicht variiert werden. Hier zeigte sich der Theorie entsprechend keine Abhängigkeit der Konstanten der von van Krevelen und Mitarbeitern für Absorption in Füllkörpersäulen modifizierten GILLILAND'schen Gleichung vom Raschigringdurchmesser. Im übrigen wurde die erwartete Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von Gas- und Säuredurchsatz gefunden.

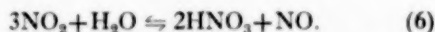
Die Messungen in der technischen Produktionsanlage wurden an Stellen verschiedener Konzentrationsbereiche vorgenommen. Um den Einfluss veränderter Betriebsbedingungen zu erfassen, wurden die Messungen auch an Tagen der Ausserbetriebnahme einzelner Absorptionstürme und bei



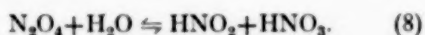
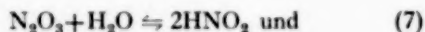
Belastungsänderungen der Absorptionsanlage durchgeführt. Aus diesen Messungen ergab sich eine weitere unerwartete Feststellung. Die Absorptionsgeschwindigkeitskonstante fällt eindeutig ab, je schwächer konzentriert Gas und Säure sind. Diese Ergebnisse konnten auf Grund der Befunde an den Dünnschichtabsorbern keineswegs erwartet werden. Sie sind aber bei der Dimensionierung technischer Anlagen zu berücksichtigen.

#### GRUNDLAGEN DER VERSUCHSAUSWERTUNG

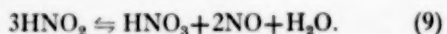
Das bei der Ammoniakoxydation gebildete NO wird bekanntlich nicht direkt absorbiert, es muss erst in homogener Gasphasenreaktion mit Sauerstoff zu NO<sub>2</sub> oxydiert werden. Die NO<sub>2</sub>-Absorption verläuft dann nach der Bruttogleichung



Bezogen auf 3 Mole an der Absorptionsreaktion beteiligtes NO<sub>2</sub> muss also 1 Mol NO erneut den Prozess der Oxydation und Absorption durchlaufen. Es ist noch nicht geklärt, wie der durch die Bruttogleichung (6) dargestellte Absorptionsprozess im einzelnen verläuft. Man nimmt an, dass die Assoziationsprodukte des NO und NO<sub>2</sub>, das N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mit Wasser reagieren:



Ob diese Vorgänge in der Gasphase unter Beteiligung von Wasserdampf oder in der Absorptionsflüssigkeit verlaufen, ist noch nicht geklärt. Die salpetrige Säure zerfällt nach der Summengleichung



Bei der Auswertung unserer Versuche wurden der Sättigungsdruck des Stickstoffdioxids und Distickstofftetroxids sowie die Rückdiffusion des bei der Absorption gemäss Gl. (6) entstandenen Stickstoffoxyds durch den Grenzfilm zurück in den Gashaupstrom berücksichtigt.

Der NO<sub>2</sub>-Sättigungsdruck ist abhängig von der Temperatur, der Konzentration, der zur Absorption eingesetzten verdünnten Salpetersäure und dem

Gehalt des Gases an NO. Nach Gl. (6) ergibt sich für den Gleichgewichtszustand

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} \cdot \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_1 \cdot K_2 \quad (10)$$

Der Quotient  $K_2$  ist von der Temperatur und der Säurekonzentration abhängig. Die von uns eingesetzten Dampfdrucke  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $p_{\text{HNO}_3}$  wurden von TAYLOR [4] gemessen. Mit ihnen haben wir auch die  $p_{\text{NO}}$ - und  $p_{\text{NO}_2}$ -Messungen verschiedener Autoren [5-8] ausgewertet und erhielten so für den Temperaturbereich von 25° bis 50°C die Beziehung

$$\log K_p = -7,35 + 2,64/T \quad (11)$$

Da somit  $K_p$  und  $K_2$  bekannt sind, kann  $K_1$  und somit  $p_{\text{NO}_2}$  als Funktion von  $p_{\text{NO}}$  berechnet werden. In Abb. 1 ist eine auf diese Weise gewonnene Beziehung zwischen  $p_{\text{NO}_2}$  und  $p_{\text{NO}}$  schematisch dargestellt. Bei der Berechnung des wirksamen Partialdruckgefälles gingen wir in Anlehnung an Arbeiten von TONIOLO [9] von folgenden Voraussetzungen aus:

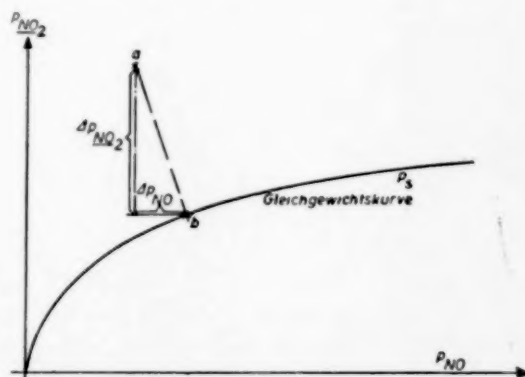


Abb. 1.

Gemäss Gl. (6) wird auf 3 absorbierte Moleküle NO<sub>2</sub> 1 Molekül NO frei, wobei durch den Gasgrenzfilm sowohl NO<sub>2</sub> als auch N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zur absorbierenden Säure hin diffundieren, während NO in den Gasraum rückdiffundiert. Es ist also

$$2\dot{n}_{\text{N}_2\text{O}_4} + \dot{n}_{\text{NO}_2} = -3\dot{n}_{\text{NO}} \quad (12)$$

Nach der Zweifilmhypothese ist bei vorherrschendem gaseitigem Diffusionswiderstand

$$\dot{n}_f = \frac{F \cdot D_f \cdot p}{R \cdot T \cdot x_f \cdot \bar{p}_n} \cdot \Delta p_f \quad (13)$$

wobei  $x$  die Dicke des jeweiligen Grenzfilmes entsprechend der Gl. (5) angibt. Eine Verbindung von Gl. (5) und Gl. (13) liefert

$$\dot{n}_f = \frac{0,023 \cdot F \cdot D_f \cdot p}{d \cdot R \cdot T \cdot \bar{p}_n} \cdot Re^{0,53} \cdot Sc_f^{0,44} \cdot \Delta p_f \quad (14)$$

Es müssten also zur Ermittlung der diffundierenden  $\text{NO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Mengen die Stoffwerte und wirksamen Partialdruckgefälle für beide Gase bestimmt werden. Für die rückdiffundierende  $\text{NO}$ -Menge ergibt sich

$$\begin{aligned} (D/x)_{\text{NO}_2} \Delta p_{\text{NO}_2} + 2(D/x)_{\text{N}_2\text{O}_4} \Delta p_{\text{N}_2\text{O}_4} \\ = -3(D/x)_{\text{NO}} \Delta p_{\text{NO}} \end{aligned} \quad (15)$$

Da  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  durch das sich sehr schnell einstellende Gleichgewicht  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  gekoppelt sind, schien uns eine Umrechnung auf eine Schlüsselkomponente, nämlich die voll zu  $\text{NO}_2$  dissoziiert gerechnete Menge, zweckmässig. Sie wird mit  $\text{NO}_2$  gekennzeichnet. Gleichfalls erschien es zweckmässig, die Stoffwerte und die Druck- und Temperaturabhängigkeiten zu eliminieren. Damit ergab sich die für die Betrachtung der Absorptionsverhältnisse in technischen Salpetersäureanlagen vereinfachte Gleichung

$$\dot{n}_{\text{NO}_2} \cong 0,13 \cdot 10^{-6} \frac{Re_0^{0,53}}{d \cdot p} \Delta p_{\text{NO}_2} F \quad (16)$$

Bezeichnet man mit  $\delta$  den Anteil des  $\text{NO}_2$ , der tatsächlich dissoziiert ist, so gilt bei kleinen Konzentrationen

$$p_{\text{NO}_2} = \delta \cdot p_{\text{NO}_2} \quad (17)$$

und

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\delta}{2} p_{\text{NO}_2} \quad (18)$$

Das wirksame Partialdruckgefälle zwischen Gashauptstrom und dem Sättigungsdruck an der Phasengrenze ist damit

$$\Delta p_{\text{NO}_2} = \delta_s \cdot p_{\text{NO}_2} - \delta_s \cdot p_{\text{NO}_2} \quad (19)$$

und

$$\Delta p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\delta_s}{2} p_{\text{NO}_2} - \frac{1-\delta_s}{2} p_{\text{NO}_2} \quad (20)$$

Die Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Einzelkomponenten ergeben sich folgendermassen:

$$\eta = \eta_0 (T/T_0)^{0,76} \quad (21)$$

(Für Stickstoff ist der Exponent 0,756, für Luft 0,768, daher für technische Nitrose angesetzt : 0,76) [13].

$$\gamma = \gamma_0 (T_0/T) \cdot (p/p_0) \quad (22)$$

somit

$$\nu = \frac{\eta \cdot g}{\gamma} = \nu_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1,76} \cdot \frac{p_0}{p} \quad (23)$$

( $\nu_0$  für Stickstoff = 0,133 cm<sup>2</sup>/sec)

$$D = D_0 (T/T_0)^{3/2} (p_0/p) \quad (24)$$

Für  $D_0$  erhält man nach den von SHERWOOD [10] angegebenen Daten für Diffusion in Stickstoff folgende Werte:

	$D_0$
$\text{NO}$	0,142 cm <sup>2</sup> /sec
$\text{NO}_2$	0,1185 cm <sup>2</sup> /sec
$\text{N}_2\text{O}_4$	0,0839 cm <sup>2</sup> /sec

Ferner gilt

$$w = w_0 (T/T_0) (p_0/p) \quad (25)$$

und

$$Re = \frac{w \cdot d}{\nu} = Re_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-0,76} \quad (26)$$

sowie

$$Sc = \nu/D = Sc_0 (T/T_0)^{0,26} \quad (27)$$

$\eta_0$ ,  $\gamma_0$ ,  $\nu_0$ ,  $w_0$ ,  $D_0$ ,  $Re_0$  und  $Sc_0$  beziehen sich auf 760 mm Hg und 0°C.  $p_0 = 1,033$  kg/cm<sup>2</sup> (760 mm Hg),  $T_0 = 273$  K.

Unter Einschluss der Stoffwerte und der Beziehung

$$U = \left[ \frac{1-\delta}{(D_{\text{NO}_2}/D_{\text{N}_2\text{O}_4})^{0,36}} + \delta \right] \quad (28)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{NO}_2} &= \dot{n}_{\text{NO}_2} + 2\dot{n}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,128 \cdot 10^{-6} Re_0 \cdot (T/T_0)^{0,01} \cdot \\ &\quad (p/p_n)(p_0/p) [U_s \cdot p_{\text{NO}_2} - U_s \cdot p_{\text{NO}_2}] \end{aligned} \quad (29)$$

Der Wert für  $U$  wurde unter Zugrundelegung der Werte von BODENSTEIN [11] für die Gleichgewichtskonstante

$K = p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_5}$  errechnet und ist in Abb. 2 dargestellt. Man ersieht daraus, dass eine Variation der Betriebsbedingungen im Bereich der bei der normalen Salpetersäureabsorption gegebenen Verhältnisse keinen grossen Einfluss hat. Druckerhöhung von 1 auf 5 ata vermindert im Gas mit 10%  $\text{NO}_2$  bei 30°C den Wert für  $U$  von 0,935 auf 0,892 und bei 0,1%  $\text{NO}_2$  von 0,998 auf 0,992. Temperaturerhöhung von 10 auf 40°C erhöht den Wert von  $U$  bei einem  $\text{NO}_2$ -Druck von 0,1 ata von 0,89 auf 0,955. Die Säuretemperatur ist normalerweise niedriger als die Gastemperatur. Damit verringert sich der Unterschied für den Wert von  $U$  für Gashauptstrom und Sättigungszustand an der Phasengrenze noch mehr. Man kann zur Vereinfachung setzen:

$$U_g \cdot p_{\text{NO}_2g} - U_s \cdot p_{\text{NO}_2s} \approx U_g \cdot \Delta p_{\text{NO}_2} \quad (30)$$

Bei Absorption von durch Ammoniakoxydation gewonnenen Gasen handelt es sich um relativ niedrige Konzentrationen von  $\text{NO}_2$ .  $U_g$  ist geringfügig kleiner,  $p/p_s$  geringfügig grösser als 1. Das Produkt beider Grössen kann mit für technische Errechnung ausreichender Genauigkeit gleich 1 gesetzt werden. Damit ergibt sich Gl. (16).

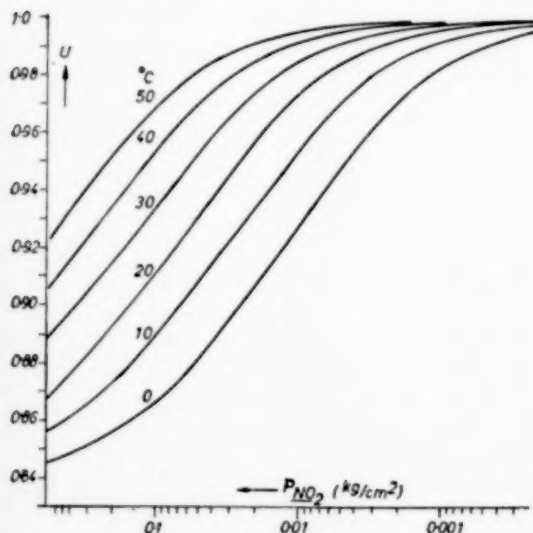


Abb. 2.

Aus Gl. (12), (29) und (30) folgt

$$\Delta p_{\text{NO}} = -\frac{1}{3} \left( \frac{D_{\text{NO}_2}}{D_{\text{NO}}} \right)^{0.56} U_g \cdot \Delta p_{\text{NO}_2} \quad (31)$$

Da der Gleichgewichtsdruck der Säure im technischen Absorptionssystem nur im Bereich hoher Gas- und Säurekonzentrationen so steil verläuft,

dass eine Korrektur des Wertes für  $\Delta p_{\text{NO}_2}$  durch Berücksichtigung der  $\text{NO}$ -Rückdiffusion erforderlich ist, kann man vereinfachend für Drucke von etwa  $p_{\text{NO}_2} = 0,03 \sqrt{p_{\text{NO}_2}}$  bis 0,08 kg/cm² und Temperaturen zwischen 25 und 40°C den Wert  $U$  mit 0,96 ansetzen. Damit ergibt sich

$$\Delta p_{\text{NO}} \approx -0,29 \Delta p_{\text{NO}_2} \quad (32)$$

Mit dieser Beziehung lässt sich die wirksame Partialdruckdifferenz leicht wie in Abb. 1 dargestellt ermitteln. Hat das Gas die durch Punkt a angegebene Zusammensetzung  $p_{\text{NO}_2}$  und  $p_{\text{NO}}$ , so zeichnet man eine Gerade von diesem Punkt aus mit dem Koeffizienten -0,29, die die Gleichgewichtskurve bei Punkt b schneidet. Der Ordinatenabschnitt der Geraden a-b ist  $\Delta p_{\text{NO}_2}$  und der Abszissenabschnitt  $\Delta p_{\text{NO}}$ .

Für die Absorption in Türmen, die mit Raschigringen gefüllt sind, ist eine dimensionslose Beziehung, wie sie Gl. (5) darstellt, noch nicht bekannt. Unter der Voraussetzung voller Benetzung der geschütteten Ringe soll auf Grund der Arbeiten von VAN KREVELEN und Mitarbeitern [12]

$$Sh = k_g \frac{R \cdot T \cdot d_p}{D} = c_1 \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{1/3} \quad (33)$$

sein.

Hierin ist

$$c_1 = c_2 (d_p/h)^{1/3} \quad (34)$$

$c_2$  ist eine Konstante für volle Benetzung der Ringe, bei der jedoch der Flüssigkeitsfilm so dünn ist, dass die Flüssigkeit selbst keine Gaswege verengt. Sie hat nach der Abb. 8 der genannten Arbeit den Wert von ca. 0,3. Aus Abb. 9 derselben Arbeit ergibt sich der dimensionsbehaftete Wert

$$(c_1/c_2) \cdot (h/d_p)^{1/3} = 10 d_p^{*2/3} \quad (35)$$

Der Wert  $d_p^*$  ist in m gemessen. Bezogen auf cm ergibt sich also

$$c_1 \approx 0,14 dp/h^{1/3} \quad (36)$$

Verbindung der Gl. (1), (33) und (36) und Eliminierung der Stoffkonstanten, Druck- und Temperaturabhängigkeit in gleicher Weise wie bei

den Beziehungen für die Absorption in Dünnschichtabsorbern gibt die vereinfachte Beziehung für geschüttete Raschigringe

$$\dot{n}_{\text{NO}_2} \approx \frac{0,8 \cdot 10^{-6}}{h^{1/3} \cdot p} Re_0^{0,8} \Delta p_{\text{NO}_2} \cdot F \quad (37)$$

Für gesetzte Ringe ist in der Literatur kein Rechnungsansatz gegeben. Es wurde bei der Auswertung unserer Messungen angenommen, dass sich die gleiche Abhängigkeit von Re-Zahl, Sc-Zahl und Füllkörper-Schichthöhe ergibt. Damit ändert sich die Absorptionsgeschwindigkeitskonstante lediglich um einen Faktor  $\tau$  gegenüber derjenigen bei geschütteten Ringen.

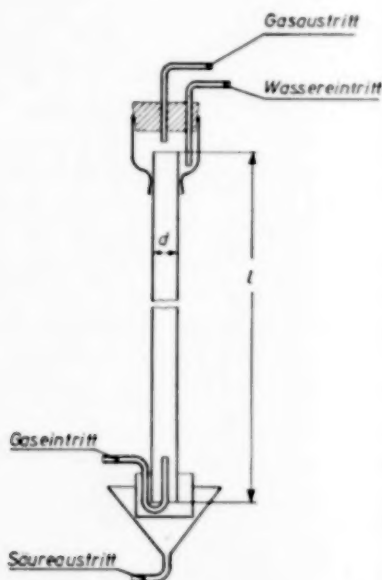


Abb. 3.

## VERSUCHE UND VERSUCHSERGEBNISSE

### 1. Versuche in Dünnschichtabsorbern

Die Abb. 3 zeigt eine Prinzipskizze der benutzten Dünnschichtabsorber. Die Rohre 1 bis 4 waren aus Glas, das Rohr 5 aus  $V_2A$  hergestellt. Rohr 1 mit einem Durchmesser von 1,1 cm war zusätzlich mit einem Aussenmantel zur Kühlung mittels Wasser versehen.

(a) Einfluss des  $\text{NO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Gehaltes des Gases  
Der Einfluss verschieden hohen  $\text{NO}_2$ -Gehaltes

des Gases auf die Absorptionsgeschwindigkeitskonstante wurde bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten im Absorber Nr. 1 in 5 Versuchsreihen mit Gemischen von reinem  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  und Stickstoff geprüft. Zur Absorption diente Wasser. Bei der Auswertung wurde, da sich die Konzentrationen zwischen Gasein- und -austritt nur mässig änderten, das arithmetische Mittel des  $\Delta p_{\text{NO}_2}$  eingesetzt. Es wurde jedoch bei der Bestimmung des Stoffübergangswertes für den Faktor  $(U \cdot p / \bar{p}_n)$ , der in Gl. (16) vereinfachend für die Absorption normaler nitroselhaltiger Gase der Salpetersäureerzeugung gleich 1 gesetzt ist, der jeweilige Mittelwert der Versuchsreihe eingesetzt.

Der Sättigungsdruck der bei der Absorption gebildeten Salpetersäure war so gering, dass er vernachlässigt wurde.

Abb. 4 zeigt die Versuchsergebnisse. Das Verhältnis  $p_{\text{NO}_2} : p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  änderte sich bei den 5 Versuchsreihen von 0,42 bis 2,9.

Wie man sieht, liegen die Versuchswerte mit verschiedenem  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$ -Verhältnis auf der gleichen Kurve.

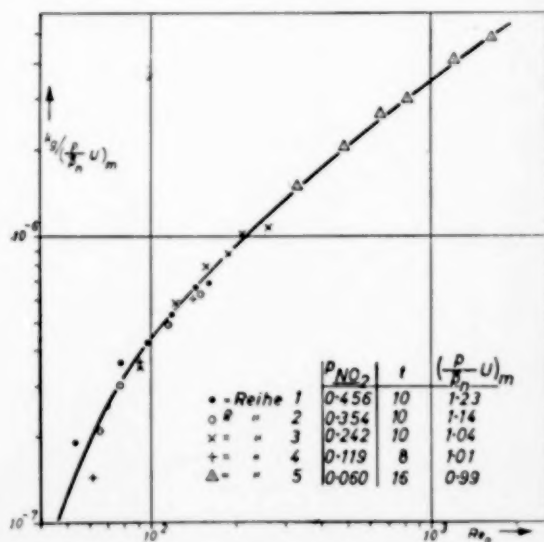


Abb. 4.

### (b) Einfluss des Flüssigkeitsdurchsatzes

Um festzustellen, ob der Flüssigkeitsdurchsatz einen Einfluss auf die Höhe der Absorptionsgeschwindigkeitskonstante ausübt, wurden bei den

Versuchsröhren mit 24 und 40 mm Durchmesser bei konstanter Gasgeschwindigkeit Versuche mit verschieden hohem Flüssigkeitsdurchsatz gefahren. Die Werte für die Stoffübergangszahl änderten sich hierbei praktisch nicht. Es bestätigte sich damit der Befund von CHAMBERS und SHERWOOD, dass flüssigkeitsseitig kein Absorptionswiderstand vorliegt (siehe nachstehende Tabelle).

Stoffübergangszahlen bei verschiedenem Flüssigkeitsdurchsatz

Rohr Durch- messer (cm)	Gasgeschw. (cm/s)	Wassermenge (m <sup>3</sup> /h)	$k'_g$ (mol/cm <sup>2</sup> s ata)
4,0	70	0,151	$1,97 \cdot 10^{-5}$
4,0	70	0,198	$1,94 \cdot 10^{-5}$
4,0	70	0,310	$1,97 \cdot 10^{-5}$
2,4	82	0,144	$1,85 \cdot 10^{-5}$
2,4	82	0,192	$1,85 \cdot 10^{-5}$
2,4	82	0,218	$1,80 \cdot 10^{-5}$
2,4	82	0,273	$1,80 \cdot 10^{-5}$

größerer Gasgeschwindigkeit größer sein als bei niedriger, so dass hierdurch der Störeffekt — wenigstens qualitativ — erklärt werden kann. Er wurde bei der weiteren Versuchsauswertung eliminiert.

Nach der GILLILAND'schen Gleichung ist  $k_g \cdot d$  proportional  $Re^{0,83}$ , also  $k_g \cdot d / Re^{0,83} = \text{konst.}$  und

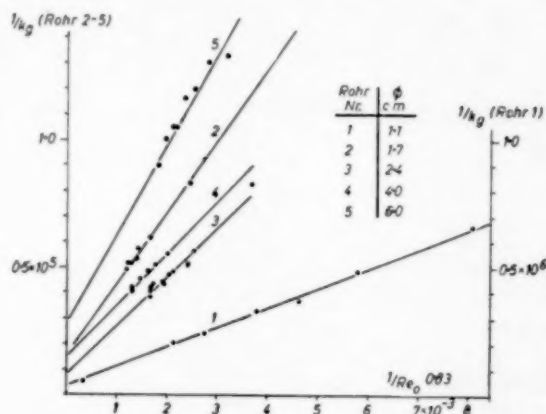


Abb. 5.

(c) Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit und Rohrdurchmesser

Mit sämtlichen 5 Dünnschichtabsorbern wurden Absorptionsversuche mit verschiedener Gasgeschwindigkeit durchgeführt. Die Frischgaszusammensetzung war einheitlich folgende :

O <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	%
6	2	6	86	

Die Aufzeichnung der Werte für  $1/k_g$  über  $1/Re_0^{0,83}$  (s. Abb. 5) zeigt eine gute Zuordnung der Messpunkte zu geraden Linien, die jedoch nicht, wie es bei nur gasseitigem Absorptionswiderstand der Fall sein müsste, durch den Nullpunkt gehen. Dies kann auf einen flüssigkeitsseitigen Widerstand hindeuten, jedoch widerspricht das der gefundenen Unabhängigkeit der Stoffübergangszahl vom Flüssigkeitsdurchsatz. Wir nehmen an, dass dieser Effekt durch die Versuchsausführung bedingt ist. Wie Abb. 3 zeigt, trat das Gas durch ein dünnes Röhrchen in das eigentliche Absorptionsrohr ein. Zweifellos wird eine gewisse Strecke des Absorptionsrohres benötigt, bis sich die Gasströmung voll ausgebildet hat. Diese Anlaufstrecke wird bei

gemäss Gl. (16)  $= 1,3 \cdot 10^{-7}$ . Tatsächlich ist der Zahlenwert dieses Ausdruckes, der in Abb. 6 für die einzelnen Versuchsreihen eingetragen ist, eine Funktion des Rohrdurchmessers. Bei  $d > 3$  cm

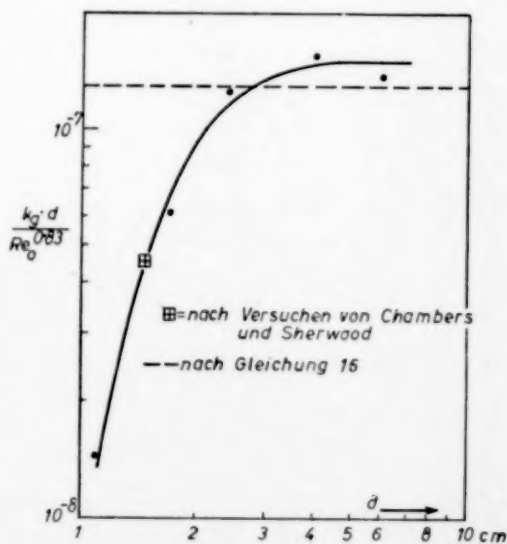


Abb. 6.



wird der nach der GILLILAND'schen Gleichung zu erwartende Wert erreicht, bei kleineren Durchmesser sinkt er aber entgegen der Theorie stark ab. Der aus Abb. 7 nach Neuauswertung der

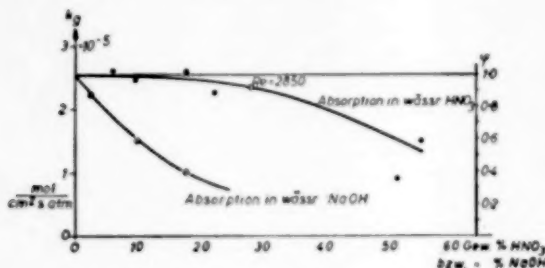


Abb. 7.

Versuche von CHAMBERS und SHERWOOD gewonnene Wert für einen Durchmesser von 1,76 cm liegt auf der Kurve. Wenn also Gasphasenreaktionen und Nebelbildungen, wie CHAMBERS und SHERWOOD vermuten, bei der  $\text{NO}_2$ -Absorption die Ursache für das anomale Verhalten sind, dann gibt diese Kurve vielleicht eine empirische Abhängigkeit dieser Effekte für die Absorption in Dünnschichtabsorbern wieder.

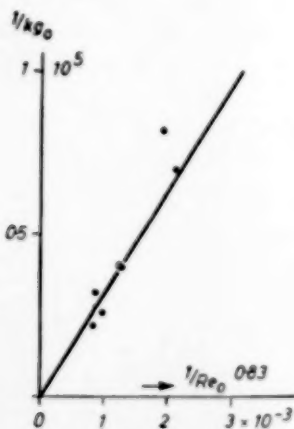


Abb. 8.

## 2. Neuauswertung der Versuchsergebnisse von Chambers und Sherwood

Um eine einheitliche Vergleichsbasis zu haben, wurden die Versuche von CHAMBERS und SHERWOOD unter Berücksichtigung des Sättigungsdruckes der Salpetersäure in der in Abb. 1 gezeigten

Weise ausgewertet. Es wurde das arithmetische Mittel des wirksamen  $\Delta p_{\text{NO}_2}$  eingesetzt. Für die mit einer  $Re$ -Zahl von 3000 gefahrenen Versuche zeigt Abb. 7 die Stoffübergangszahl, abhängig von der Konzentration der verwendeten wässrigen Salpetersäure. Ein Messpunkt des Versuches mit einer  $Re$ -Zahl von 2860 ist gleichfalls eingetragen. Ebenso sind die Stoffübergangszahlen für Absorption in Natronlauge eingezeichnet. Diese liegen erheblich niedriger als diejenigen für Absorption in Salpetersäure. Wie zu erwarten, schneiden sich die Kurven in einem Punkt, wenn die Konzentrationen von Säure und Lauge Null werden. Entnimmt man dieser Abbildung aus dem Abfall der Stoffübergangszahl durch die steigende Säurekonzentration einen Faktor  $\psi$ , der also bei Wasser den Wert 1 hat, und ermittelt man demgemäss einen Wert  $k_{g0}$  nach der Beziehung

$$k_g = \psi \cdot k_{g0} \quad (38)$$

so ergeben sich die in Abb. 8 eingetragenen Werte für  $1/k_{g0}$ , abhängig von  $1/Re^{0.83}$ . Der mit einem Kreis versehene Punkt stellt hierbei den Mittelwert der Messzahlen für  $Re = 3000$  aus Abb. 7 dar. Wie man sieht, ergibt sich in brauchbarer Näherung eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht. Ihr entspricht der in Abb. 6 eingetragene Wert  $k_g \cdot d/Re^{0.83} = 0,46 \cdot 10^{-7}$ . Die Absorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffdioxyds ist ganz durch den gaseitigen Übergangswiderstand bestimmt.

## 3. Versuche im Raschigringturm

Abb. 9 zeigt ein Schema der halbtechnischen Versuchsanlage. Untersucht wurde die Absorption an Raschigringen mit 25 und 50 mm Durchmesser, die entweder regellos geschüttet oder regelmässig gesetzt angeordnet waren. Es wurden nitrose Gase derselben Zusammensetzung wie bei den Dünnschichtabsorbern verwendet. Zur Absorption diente schwach konzentrierte Salpetersäure. Die Gasgeschwindigkeit, bezogen auf leeren Turm, lag zwischen etwa 40 und 110 cm/s, entsprechend  $Re$ -Zahlen zwischen etwa 750 und 2100 bei den Ringen mit 25 mm Durchmesser, und zwischen 1500 und 4150 bei den Ringen mit 50 mm Durchmesser. Die Flüssigkeitsbeaufschlagung wurde variiert

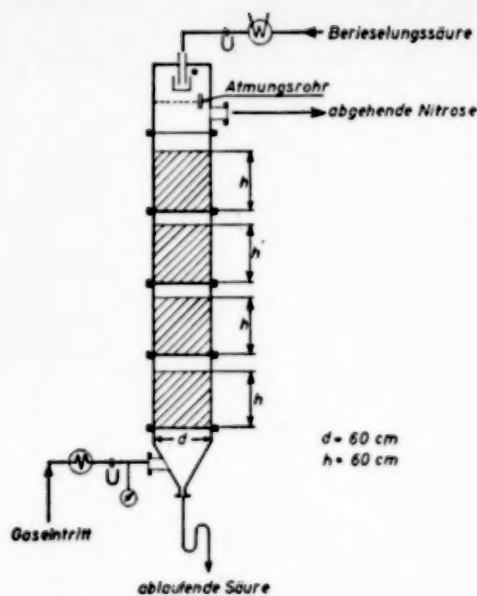


Abb. 9.

zwischen  $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$  und  $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ . Da bei diesen Versuchen der Druck  $p_{\text{NO}_2}$  zwischen Gasein- und -austritt erheblich unterschiedlich war, wurde das log. Mittel des  $\Delta p_{\text{NO}_2}$  für die Bestimmung der Stoffübergangszahl eingesetzt. Der Sättigungsdruck der Salpetersäure wurde berücksichtigt.

In der Abb. 10a und 10b sind die gefundenen Stoffübergangszahlen für geschüttete und gesetzte Anordnung der Raschigringe, abhängig von den  $Re$ -Zahlen des Gases, eingetragen. Die Säurebeaufschlagung betrug hier  $1,72 \text{ m}^3/\text{h}$ . Mit ihr wurden die meisten Versuche gefahren. Der Raschiringdurchmesser hat keinen Einfluss auf die Stoffübergangszahl. Die Stoffübergangszahl für gesetzte Ringe war etwa das 0,7 fache derjenigen der geschütteten Ringe. Die Stoffübergangszahl ist, wie die Versuche trotz der Streuung zeigen, proportional  $Re^{0,8}$ .

In der Abb. 11 ist der Einfluss der Flüssigkeitsbelastung dargestellt. Die verschiedene Gasbelastung ist dadurch berücksichtigt, dass in der Ordinate der Wert für  $k_g/Re^{0,8}$  dargestellt ist. Die mit  $a$  und  $b$  markierten Punkte stellen die Mittelwerte der Abb. 10(a) und 10(b) dar. Die Kurve zeigt, dass die Stoffübergangszahlen bei niedrigem Flüssigkeitsdurchsatz zunächst mit ansteigendem Durchsatz ansteigen und bei  $2 \text{ m}^3/\text{h}$ , entsprechend einem spezifischen Flüssigkeitsdurchsatz von ca.  $7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , unabhängig von ihm werden. Das entspricht der Vollbenetzung der Ringe.

Wird der Benetzungsfaktor  $\omega$  bei  $7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h} = 1$  gesetzt, so ergibt sich die in Abb. 12 gezeigte Kurve für  $\omega$ . Auch VAN KREVELEN [12] fand eine ähnliche Abhängigkeit.

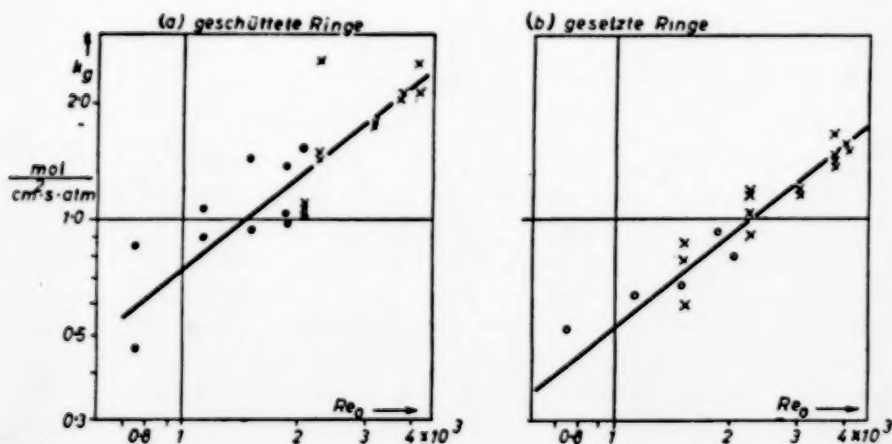


Abb. 10.

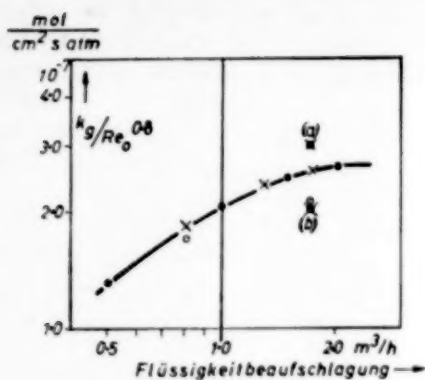


Abb. 11.

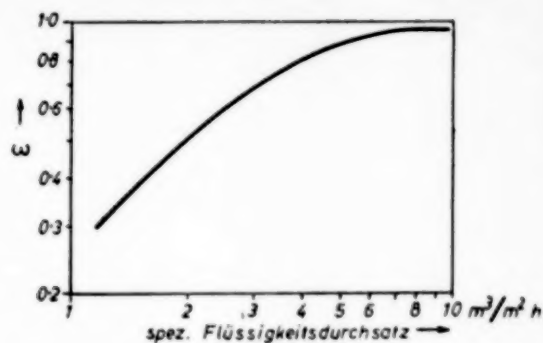


Abb. 12.

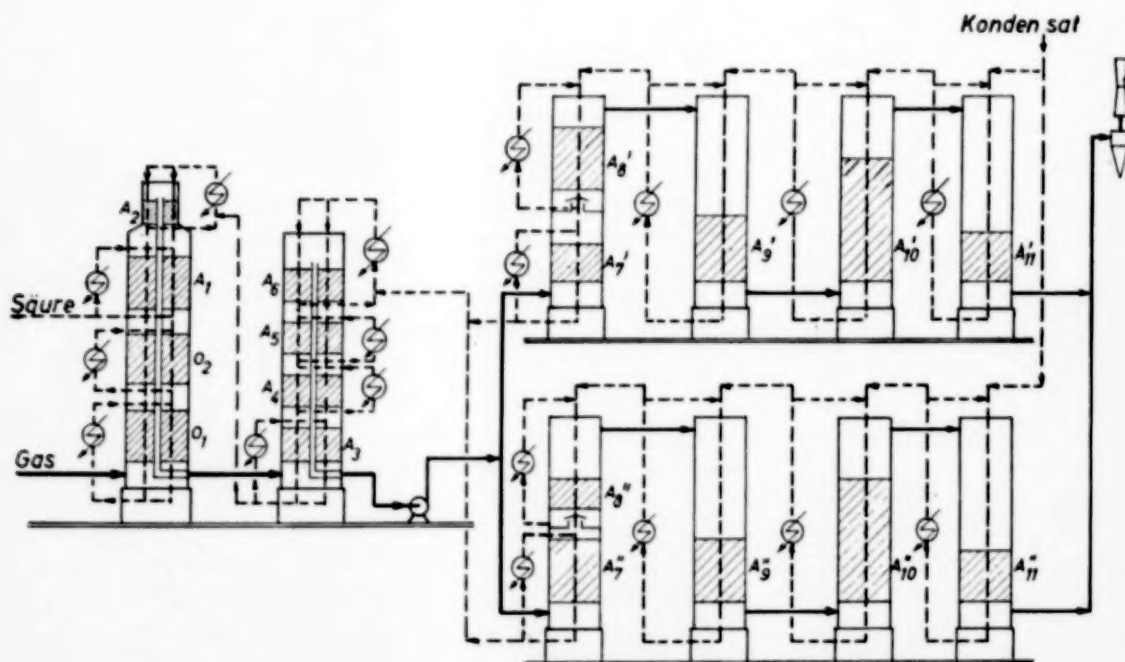


Abb. 13.

#### 4. Messungen an einer technischen Produktionsanlage

Die technische Produktionsanlage, an der Absorptionsmessungen durchgeführt wurden, ist in Abb. 13 dargestellt. Aus ihr ist auch der Weg des Gases und der Säure durch die Apparatur ersichtlich, so dass sich eine Beschreibung erübrigt. Es

konnten nicht an allen Absorptionsstufen Messungen durchgeführt werden. Die Messungen erfolgten an den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Absorptionsstufen, bei denen auch die wichtigsten Daten vermerkt sind.

Bei den Turmkammern 7' bis 9" waren die

# Berechnungen des Gasaustausches

Absorptionsstufe	1	2	3	7'	7''	8'	8''	9''
Turm-Durchmesser m	6,00	3,70	6,00	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10
Füllkörper- füllhöhe m	5,25	2,75	2,35	3,12	6,00	6,72	3,24	5,20
Füllkörper-Durchmesser mm	50	25	50	120	120	120	120	120
Füllart	geschüttet			gesetzt				
Füllkörperfläche m <sup>2</sup>	1450	5600	6500	3500	6700	7500	3650	6000
Spez. Flüssigkeits- durchsatz m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h	2,4	2,5	3,8	5,2	5,1	5,2	5,1	5,0

gesetzten Ringe schichtenweise durch geschüttete Ringe mit 50 mm Durchmesser zum Zwecke erneuter Flüssigkeitsunterteilung unterbrochen. Die dünnen Schichten dieser Absorptionsflächen sind umgerechnet auf äquivalente Absorptionsoberflächen 120er Ringe.

Zur Ermittlung des wirksamen Partialdruckgefälles an  $\text{NO}_2$  musste neben dem Sättigungsdruck der Berieselungssäure die Tatsache berücksichtigt werden, dass zwischen den einzelnen Absorptionszonen Gasräume waren, in denen keine Absorption erfolgte, in denen jedoch die Oxydation des NO zu  $\text{NO}_2$  weiter fortschritt, so dass die Zusammensetzung des Gases, das aus einer Zone austrat, nicht identisch war mit der Zusammensetzung des Eintrittsgases in die nächste Absorptionszone. Den Verlauf der Gaszusammensetzung im Zuge der Absorption der ersten 3 Stufen und die Ermittlung des treibenden Gefälles des  $\text{NO}_2$  zeigt am Beispiel einer Messreihe die Abb. 14. Die ausgezogene zickzackförmig verlaufende Linie zeigt den Verlauf des  $\text{NO}_2$ - und NO-Gehaltes, die gestrichelten Linien sind von der jeweiligen Gaszusammensetzung am Ein- und Austritt der Absorptionsstufen mit der in Gl. (7) angegebenen Neigung in Richtung auf die jeweiligen Gleichgewichtskurven der Berieselungssäure gezogen, so dass der senkrechte Abstand zwischen den Endpunkten dieser Linien das Partialdruckgefälle  $\Delta p_{\text{NO}_2}$  am Ein- und Austritt der Absorptionsstufen angibt. Bei der Auswertung wurde das arithm. Mittel des  $\Delta p_{\text{NO}_2}$  zwischen Ein- und Austritt eingesetzt.

Die aus diesen Partialdruckdifferenzen und der absorbierten  $\text{NO}_2$ -Menge ermittelten Stoffübergangszahlen zeigen eine erhebliche Streuung, die zum grossen Teil dadurch bedingt ist, dass die

Messungen an einer technischen Produktionsanlage nicht mit der gleichen Genauigkeit durchgeführt werden können wie in Laboratoriumsanlagen. Eindeutig ist der Abfall der Stoffübergangszahl mit sinkender Gas- und Säurekonzentration. Dieser

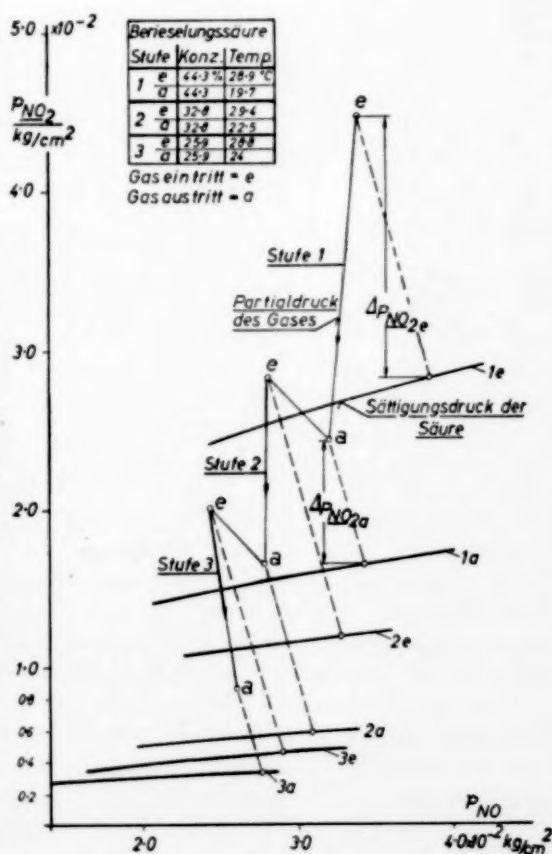


Abb. 14.

Befund steht zunächst im Gegensatz zu den Erwartungen auf Grund der bisher beschriebenen Versuche, denn bei der technischen Anlage dient zur Berieselung in den Absorptionsstufen mit hohem  $\text{NO}_2$ -Druck des Gases eine relativ hoch konzentrierte Säure. Nach den Versuchen von CHAMBERS und SHERWOOD müsste der Wert für die Stoffübergangszahl daher mit steigender Säurekonzentration eher sinken. Nach den Versuchen in Dünnschichtabsorbern mit 11 mm Durchmesser müsste der Wert für die Stoffübergangszahl unabhängig vom Partialdruck des  $\text{NO}_2$  sein. Es kann sich hier also nur um einen zusätzlichen noch nicht erfassten Effekt handeln.

Bei den Versuchen, für die Messergebnisse eine Darstellung zu finden, bei der die gefundenen Werte sich in ausreichender Weise gesetzmässig

ordnen, ergab sich schliesslich als beste Lösung die Darstellung der Messergebnisse in Abhängigkeit vom  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Sättigungsdruck der Berieselungssäure. Vorher wurde eine Korrektur der Messwerte über den Faktor  $\psi$  zur Berücksichtigung der Säurekonzentration gemäss Abb. 7 und über den Faktor  $\omega$  zur Berücksichtigung der Füllkörperbenetzung gemäss Abb. 12 vorgenommen. Ohne Berücksichtigung dieser Faktoren ist die Übereinstimmung schlechter. Abb. 15 zeigt das um diese beiden Faktoren berichtigte Verhältnis der effektiv gemessenen zur rechnerisch nach Gl. (37) erwartbaren Absorption, aufgetragen über dem  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Sättigungsdruck der Berieselungssäure. Die obere Linie gilt für die geschütteten und die untere für die gesetzten Raschigringe.

Es ordnen sich, wie man sieht, wenn auch nicht in

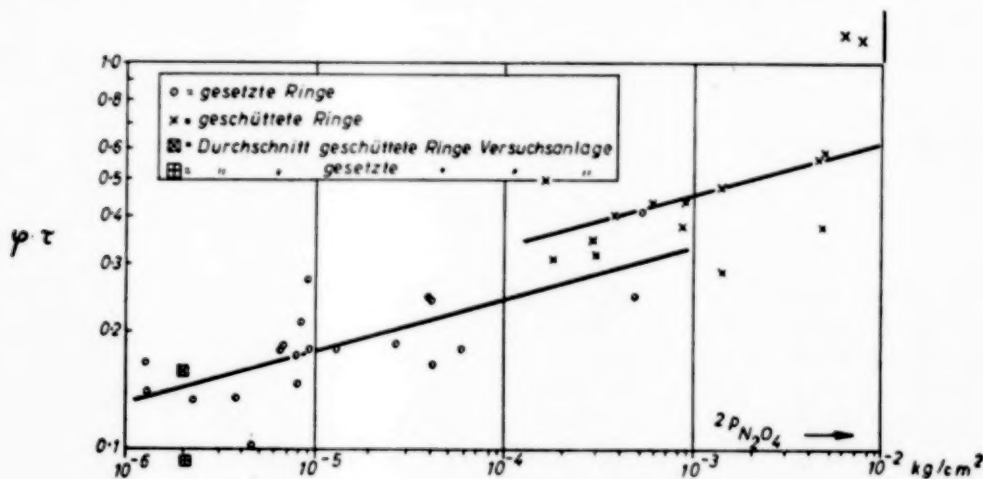


Abb. 15.

der absoluten Höhe, so doch im gleichen Verhältnis zueinander, auch die Mittelwerte aus der halbertechnischen Anlage für gesetzte und geschüttete Ringe in dieses Bild ein. Das war beim Auftragen der Messpunkte über dem  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Druck des Gases nicht der Fall. Die Versuchswerte lassen sich damit durch folgende Gleichung erfassen:

$$k_g = 0,80 \cdot 10^{-6} \cdot \omega \cdot \psi \cdot \varphi \cdot \tau \cdot Re^{0,8} / h^{1/3} p \quad (39)$$

Hierbei ist der Wert für  $\varphi \cdot \tau$  in der Abb. 15 dargestellt. Der Faktor  $\varphi$  berücksichtigt den

Einfluss des  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Druckes der Säure, der Faktor  $\tau$  den Einfluss der Schüttungsart der Ringe. Setzt man  $\tau = 1$  für geschüttete Ringe, so ist er für die gesetzten Ringe etwa 0,74 (bei den Versuchen in der halbertechnischen Anlage wurde er in guter Übereinstimmung gefunden). Der Wert für  $\varphi$  ergibt sich dann zu

$$\varphi = 1,1(2p_{\text{N}_2\text{O}_4})^{0,13} \quad (40)$$

Auf Grund dieses Befundes sind wir zu der Ansicht gekommen, dass die eigentliche Umsetzung der



# Berechnungen des Gasaustausches

nitrosen Gase mit Wasserdampf in der Gasphase, bevorzugt in unmittelbarer Nähe der Phasengrenzfläche erfolgt, dass also  $\text{NO}_2$  durch den hydrodynamischen Grenzfilm diffundiert, dann mit Wasserdampf abreagiert und dass danach das gebildete  $\text{HNO}_3$  von der Flüssigkeit aufgenommen wird.

Die Verfasser danken der Ruhrchemie Aktiengesellschaft, insbesondere dem Vorsitz des Vorstandes, Herrn Direktor Dr. E.h. Dr. HEINRICH TRAMM, auf dessen Veranlassung die Untersuchungen vorgenommen wurden, für die grosszügige Förderung der Arbeit.

(Eingetroffen: den 13 Januar 1957)

## LITERATURHINWEISE

- [1] SCHNUR; Diss. T. H. Aachen 1956.
- [2] GILLILAND und SHERWOOD; *Ind. Eng. Chem.* **26** 1934 516.
- [3] CHAMBERS und SHERWOOD; *Ind. Eng. Chem.* **29** 1937 1415.
- [4] TAYLOR; *Ind. Eng. Chem.* **17** 1925 633.
- [5] BURDICK und FREED; *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 1921 5181.
- [6] ABEL, SCHMID und STEIN; *Z. Elektrochem.* **36** 1930 692.
- [7] CHAMBERS und SHERWOOD; *J. Amer. Chem. Soc.* **59** 1937 316.
- [8] FORSYTHE und GLAUQUE; *J. Amer. Chem. Soc.* **64** 1942 48.
- [9] TONIOLO; *Atti IV<sup>o</sup> Congr. naz. Chim. pura appl.* 1932 828.
- [10] SHERWOOD; *Absorption and Extraction*. New York 1937.
- [11] BODENSTEIN; *Z. phys. Chem.* **100** 1922 75, 121.
- [12] VAN KREVELEN, HOFFIJZER und VAN HOOREN; *Rec. Trav. Chim.* **T66** 1947 514.
- [13] PERRY; *Chemical Engineers' Handbook* S.370, 3rd ed., 1950.

## ÜBERSICHT ÜBER DIE FORMELZEICHEN

Zeichen	Dimension	Bedeutung
$c$	—	Konstante
$c_1$	$\text{cm}^{3/2}$	Konstante
$c_2$	—	Konstante
$d$	cm	Rohrdurchmesser
$d_p$	cm	Raschigringdurchmesser
$g$	$\text{cm}/\text{s}^2$	Erdbeschleunigung
$h$	cm	Füllkörperschütthöhe
$h^*$	m	Füllkörperschütthöhe
$k_g$	$\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$	gasseitige Stoffübergangszahl
$k_{g0}$	$\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$	auf Säurekonzentration = 0% bezogene Stoffübergangszahl
$\dot{n}$	$\text{mol}/\text{s}$	Absorptionsgeschwindigkeit
$p$	$\text{kg}/\text{cm}^2$	Gasdruck
$\bar{p}_a$	—	log. Mittel des Partialdruckes des Gases $n$
$w$	$\text{cm}/\text{s}$	Geschwindigkeit
$x$	cm	Filmdicke
$C$	$\text{mol}/\text{cm}^3$	Konzentration
$D$	$\text{cm}^2/\text{s}$	Diffusionskoeffizient
$F$	$\text{cm}^2$	Fläche
$H$	—	HENRY'sche Konstante
$K_p$	$1/(\text{kg}/\text{cm}^3)$	Gleichgewichtskonstante des Systems $\text{NO} - \text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$
$K_1$	$1/(\text{kg}/\text{cm}^3)^2$	Gleichgewichtskonstante
$K_2$	$\text{kg}/\text{cm}^3$	Gleichgewichtskonstante
$R$	$82,06 \text{ cm}^3 \text{ ata}/\text{mol } ^\circ\text{K}$	Gaskonstante
$Re$	—	REYNOLD'sche Kennzahl

$Sc$	—	SCHMID'sche Kennzahl
$Sh$	—	SHERWOOD'sche Kennzahl
$T$	°K	absolute Temperatur
$U$	—	Faktor
$\gamma$	kg/cm <sup>3</sup>	spez. Gewicht
$\delta$	—	Dissoziationsgrad des NO <sub>2</sub>
$\eta$	kg s/cm <sup>2</sup>	absolute Zähigkeit
$\nu$	cm <sup>3</sup> /s	kinematische Zähigkeit
$\rho$	kg s <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup>	Dichte
$\tau$	—	Faktor für Füllkörperanordnung
$\varphi$	—	Faktor für N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Sättigungsdruck
$\psi$	—	Faktor für Säurekonzentration
$\omega$	—	Faktor für Füllkörperbenetzung

<i>Indices</i>	
0 bei $V, w, p, T, Re, Sc, \nu, \eta, \gamma, D$	auf 0°C und 760 mm Hg bezogene Werte
$f$	beliebige flüchtige Komponente
$g$	Zustand im Gasraum
$s$	Sättigungszustand an der Phasengrenze
$NO_2$	NO <sub>2</sub> + 2 N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = voll zu NO <sub>2</sub> dissoziiert gedachtes Gemisch

## DISKUSSION

P. J. HOFTYZER:

1. Sie haben bei Ihren Berechnungen die Dampfdrucke  $p_{H_2O}$  und  $p_{HNO_3}$  über Salpetersäure von TAYLOR eingesetzt. Ich möchte Sie aufmerksam machen auf die neueren Werte von AUNIS\* und VANDONI und LAUDY.†
2. Bei Ihren Versuchen in einem Dünnschichtabsorber fanden Sie bei Änderung des NO<sub>2</sub>-Gehaltes, dass die Absorptionsgeschwindigkeit dem NO<sub>2</sub>-Gehalt proportional war. Bei den Versuchen von DENBIGH und Mitarb.‡ war aber die Absorptionsgeschwindigkeit dem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Gehalt, also der zweiten Potenz des NO<sub>2</sub>-Gehaltes proportional. Dasselbe fanden PETERS und Mitarbeiter.\*\* Auch bei Ihren eigenen Versuchen an einer Produktionsanlage nahm die Absorptionskonstante zu mit steigendem NO<sub>2</sub>-Gehalt.

Soll man auf Grund dieser Tatsachen annehmen, dass die Absorptionsgeschwindigkeit unter gewissen Bedingungen dem NO<sub>2</sub>-Gehalt und unter anderen Bedingungen dem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Gehalt proportional ist, oder wissen Sie vielleicht eine andere Erklärung?

Dr. F. SCHNUR:

- zu 1. Die Beziehung (11) für die Gleichgewichtskonstante ermittelten und benutzten wir bei Versuchsauswertungen bereits vor 1952, als die von Ihnen genannten

\* G. AUNIS; *J. chim. phys.* 1952 **49** 103.† R. VANDONI und M. LAUDY; *ibid.* 1952 **49** 99.‡ P. G. CAUDLE und K. G. DENBIGH; *Trans. Faraday Soc.* 1953 **49** 39.K. G. DENBIGH und A. J. PRINCE; *J. Chem. Soc.* 1947 **790**.\*\* M. S. PETERS, C. P. ROSS und J. KLEIN; *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1**.

neueren Daten noch nicht vorlagen. Wir fanden gute Übereinstimmung, auch mit den Gleichgewichtsdaten von DENBIGH und PRINCE (17), so dass sich eine Korrektur erübrigte.

- zu 2. Unsere Messungen erfolgten in einem relativ schlanken Rohr und über einen sehr breiten Partialdruckbereich. Die Messungen von PETERS u. Mitarb. sind mir nicht bekannt. Die Messungen von DENBIGH und Mitarb. (16 und 17) werden in Rohren vorgenommen, die im Verhältnis zum Durchmesser recht kurz waren, und mit schwachen Konzentrationen an NO<sub>2</sub>. Vielleicht erklärt sich das abweichende Ergebnis zum Teil mit Anlaufzonen für die Ausbildung des Partialdruckgefälles durch Diffusion. Den von uns beobachteten Anstieg der Absorptionsgeschwindigkeit mit steigendem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sättigungsdruck erklären wir uns mit den sich hierbei verbessernden Gleichgewichtsbedingungen der Gasphasenreaktion nach Gl.(7) und (8).

Ir. R. A. T. O. NYSING:

1. Ich möchte gerne wissen, ob in Abb.4 (Seite 6)  $Re$  bezogen ist auf die leere Dünnschichtabsorber, oder dass darauf geachtet ist, dass die Wassergeschwindigkeit so gross ist, dass in  $Re_{gas} = Dv'\rho/\eta$  die Gasgeschwindigkeit  $v_g$  mit der Wassergeschwindigkeit  $v_w$  vermehrt worden ist, so dass  $v' = v_g + v_w$ .
2. Aus Ihren Versuchen stellt sich heraus, dass flüssigkeitsseitig kein Absorptionswiderstand vorliegt. Gerne möchte ich von Ihnen hören, wie Sie die in Abb.7 gegebenen Versuche von CHAMBERS und SHERWOOD damit in Einklang bringen. Man sieht ja aus Abb.7, dass die Absorptionsgeschwindigkeit sinkt mit wachsender Konzentration von NaOH bzw. HNO<sub>3</sub> in der flüssigen Phase.

Dr. F. SCHNUR:

- zu 1. Da wir bei der Auswertung der Messungen von der Gleichung für die SHERWOOD'sche Kennzahl ausgingen, bezogen wir die *Re*-Zahl, wie GILLILAND und SHERWOOD, auf das leere Rohr ohne Berücksichtigung der Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Flüssigkeit.
- zu 2. Abb.8 zeigt, dass auch bei den Versuchen von CHAMBERS und SHERWOOD kein flüssigkeitsseitiger Absorptionswiderstand vorlag. Der Abfall der Absorptionsgeschwindigkeit mit steigender Säurekonzentration kann bei den Gasphasenreaktionen über  $N_2O_3$  und  $N_2O_4$  erklärt werden durch den sinkenden Wasserdampfdruck. Der steilere Abfall bei Absorption in wässriger Lauge lässt sich damit erklären, dass hier keine Rücklieferung von NO aus der Flüssigkeit erfolgt und damit die Gleichgewichtsbedingungen für die Gasphasenreaktion über  $N_2O_3$  ungünstiger werden. Die Absorption von  $N_2O_4$  verläuft nach Untersuchungen von EAGLETON, LANGER und PIGFORD\* um Zehnerpotenzen langsamer als die von  $N_2O_3$ .

Ir. W. A. DEKKER:

1. Why was it decided to carry out your experiments at rather high  $NO_2$  concentrations (i.e. as compared with other investigators), since it could be expected that formation of mist would be favoured under those conditions.
2. Would not the presence of mist have a rather great influence on the proposed picture of the diffusional resistance between the gas flow and the liquid surface?

Dr. F. SCHNUR:

Wir wollten die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen an  $NO_2$  bzw.

\* S. M. Thesis M.I.T. (1948).

Anmerkung: Die Literaturangaben in den "Anfragen und Bemerkungen" und in der "Stellungnahme" wurden fortlaufend zur Hauptarbeit numeriert.

$N_2O_4$  feststellen. Der Einfluss von Nebeln musste in Kauf genommen werden. Wie Abb.4 zeigt, scheint er jedoch nicht abhängig von der  $NO_2$ -Konzentration des Gases zu sein.

Prof. Dr. D. W. VAN KREVELEN:

1. Nach meiner Meinung kann eine schnelle Gasphasenreaktion nicht die Erklärung der Erniedrigung der Stoffübergangszahl im Vergleich zur rein physikalischen Absorption sein. Bei einer solchen Reaktion im Gasfilm würde man vielmehr eine Steigerung erwarten. Ich glaube, dass die Bildung von Nebeltropfen im Gasfilm bei der Auswertung notwendig ist; es ist bekannt, dass die Stoffübertragung von Nebelteilchen ein langsamer Prozess ist.
2. Wie ist die kontinuierlich verlaufende NO-Oxydation bei den Versuchen in der technischen Absorptionskolonne berücksichtigt worden?

Dr. F. SCHNUR:

- zu 1. Bei der Annahme, dass die nach WAYNE und JOST† sehr schnelle Gasphasenreaktion (Gl. 7) über  $N_2O_3$  in Nähe der Phasengrenze verläuft, ist eine Erniedrigung der Stoffübergangszahl im Vergleich zu rein physikalischer Absorption des  $NO_2$  möglich: Es muss, wenigstens für einen Teil des Gasgrenzfilmes, eine grössere Stoffmenge ( $2\text{ }HN_2O$ , bezogen auf 1  $NO_2$ ) in Richtung zur Phasengrenze diffundieren. In der Reaktionszone ist  $p_{NO_2}$  durch die Gleichgewichtsbedingungen gegeben und immer grösser als an der Phasengrenze.
- zu 2. Die kontinuierliche Oxydation wurde, wo es erforderlich war, über die BODENSTEIN'sche Gleichung berücksichtigt. Für die Berechnung von Absorptionstürmen variierten wir diese Gleichung so, dass die Rücklieferung von NO aus der Absorption bei der Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit mit erfasst ist.

† J. Chem. Phys. 1951 19 41.

# Final considerations and review of the symposium

by Dr. Ir. A. KLINKENBERG\*

## INTRODUCTION

THE guiding principle for this talk will be to outline the position of Chemical Reaction Engineering in relation to its basic sciences and to review very briefly the main trends of how the authors of this Symposium have made use of these sciences.

Before embarking upon the processes where the chemical step is an essential factor it may be well to remember the situation in the purely physical processes.

### I. Physical "unit operations"; principles upon which they are based

To provide the frame work for collecting and arranging our knowledge, the field of chemical engineering had to be subdivided into sections with suitable headings.

For the physical operations this was comparatively easy. First of all there are some large groups, such as:

1. Dispersion and separation processes leaving phases—in the physico-chemical sense—unchanged (filtration, grinding, flotation, etc.).
2. The so-called "diffusional processes" aiming at separating the constituents of a single phase by first creating a two-phase system over which various constituents distribute differently and thereafter separating those phases (distillation, etc.).

The members of these groups have been labelled "unit operations".

In more recent years this concept of "unit operations" has, in textbooks and training, been placed less in the foreground. The question: "unit operations, are they becoming obsolete?" has even been launched.

It has been realized that there may have been too much specialization. Related unit operations may have so much in common, especially in the group of diffusional processes, that they should be treated together on the basis of the underlying

physics and physical chemistry. Afterwards there may come some specialization in the particular operation.

Such a basis consists of the study of *equilibria* and *rates*.

<i>Equilibria</i>	<i>Rates</i>
Thermodynamics	Hydrodynamics
Phase equilibria	Heat transfer
	Mass transfer

Emphasis was accordingly shifted to a thorough understanding of these basic sciences.

### II. Chemical operations; principles upon which they are based

The development of the knowledge of the chemical steps in chemical engineering is following similar lines, though with a time lag.

As a counterpart to the (physical) "unit operations" the (chemical) "unit processes" have been conceived.

Unit processes were labelled according to the chemical reaction taking place (hydrogenation, sulphonation, hydration, etc.).

This concept has quickly fallen into disuse, as mentioned already by Prof. KRAMERS.

A subdivision into subjects is always necessary for arriving at an orderly classification of our knowledge. If several criteria are used in succession, the most essential one must be used first. For the industrial chemist this may be the nature of the chemical reaction; for the chemical engineer who is designing equipment the actual chemistry of the reaction, however, is of little interest.

One should bring together all reactions that are capable of being carried out in, say, a fluid bed. This means that the interest is shifted to such fundamentals as:

number and state of aggregation of phases  
information on catalyst  
shape of reaction vessel  
flow pattern and relative motion of the various phases

\* N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij (Royal Dutch/Shell Group).

for each reaction that may occur: equilibrium and rate as function of concentrations, temperature, pressure, so that heat of reaction and heat of activation are also known.

All reactions having similar characteristics should be capable of being carried out in the same type of apparatus, regardless of the actual chemical formula.

Dr. VAN HEERDEN, in this Symposium, has given a striking demonstration that this is not an overstatement. For the important group of auto-thermal reactors of various flow patterns he derived criteria for the stability of operation, based on reaction rate, activation energy, initial temperature and adiabatic temperature rise.

The above-mentioned list of equilibria and rates should thus be extended and becomes:

<i>Equilibria</i>	<i>Rates</i>
Thermodynamics	Hydrodynamics
Phase equilibria	Heat transfer
	Mass transfer
Chemical equilibria	Reaction kinetics: Simple reactions Systems of successive and consecutive reactions.

The organizing committee of this Symposium have tried to place the emphasis on the understanding of the working of chemical reactors on the basis of such fundamental mechanisms.

Prof. VAN KREVELEN, in his Introduction, discussed the subdivision of the reactor types according to principles of chemical kinetics, shape of and flow through the reactor, contacting the reactants (both in homogeneous and heterogeneous systems) and thermal effects. I have great admiration for his lines of thought.

Profs. LETORT and KRAMERS had been specifically asked to deal with the basic subjects of chemical kinetics and physical factors in chemical reaction engineering, respectively.

M. le Professeur LETORT mérite d'être félicité de la belle monographie qu'il a produite et qui mérite d'être lue et relue. Je crains qu'il y eût encore

trop parmi nous qui confondent les diverses types d'équations et leurs modes d'emploi, la stoechiométrie, le schéma cinétique et l'ordre de la réaction et qui se serviraient de l'équation de la stoechiométrie pour tous les buts. Aussi suis-je convaincu que toute l'audience aura apprécié de voir si clairement exposé en quoi les réactions en chaînes toujours plus importantes que l'on ne croit, diffèrent de celles en séquence ouverte.

Prof. KRAMERS has discussed a number of specific points rather than undertake the near-impossible task of making a survey of the fields assigned to him. His ingenious experimental approaches are to be admired.

### III. *Chemical operations are more complex than physical ones*

If we now return to the key words for the basic subjects, as shown in the above table it will be evident that chemical reaction engineering asks for more, simply *is* more difficult, than the purely physical science of the unit operations.

The chemical equilibria and rates are not just extras; for the integrated treatment of chemical reactions in flowing media with simultaneous flow of heat poses problems of a higher order. Equations giving momentum and heat balances and mass balances for the several components must be solved simultaneously, and this is, in the most general case, an impossible task.

### IV. *Simplification of the general problem*

The chemical engineer will have to safeguard himself by simplifying things as much as he can. He must have the ability to distinguish essentials from non-essentials in order to make his problems at all tractable.

I am now going to review some of the chemical engineer's most cherished ways of doing so. I have no difficulty in illustrating this with examples from our Symposium, for, indeed, all of us have tried to simplify matters with respect to reality.

A. *Equilibria versus rates*—The trend to split our diagram vertically in equilibria and rates is already evident in our description of the behaviour of a single substance without chemical reaction, a subject which is not yet even chemical engineering.

Such behaviour is in fact described in the most



general way by six equations, viz.:

- the Navier-Stokes equations of motion in three directions
- the Equation of state
- the Energy balance
- the Equation of continuity.

These equations have four independent variables (place co-ordinates and time) and six dependent variables (three velocity components, pressure, temperature and density).

The general problem of solving these equations cannot be circumvented when flow is accompanied by thermal effects due to adiabatic compression or expansion or to internal friction.

Usually, however, it degenerates into thermodynamics (for slow motion) and hydrodynamics (for constant temperature and density) separately, i.e. in a problem of equilibria or in one of rates.

The tendency towards segregation into equilibria and rates is very much apparent in diffusional processes. Take a distillation column, for instance. The calculation of the number of ideal stages belongs to one class, the hydrodynamics of flow of gas and liquid to the other. The problem of calculating the exchange on the plates, which would involve a combination of the two basic principles, is simply circumvented introducing an empirical plate efficiency. The reason for doing so is of course that equilibria are an easier subject than rates. This is an excuse perhaps in the laboratory. However, the rates, via the size of the equipment, are decisive for costs.

We do not so often meet this split into equilibria and rates in chemical reaction engineering. The chemical reaction engineers know too well that most reactions conceivable on paper, or even allowed by free energy considerations, do not proceed at all or only at a very low rate, and that the concept of stage efficiency as copied from distillation, etc., would be of no avail.

I have noted some cases where simplification in the treatment as obtained by dealing in mass and heat balance considerations or in kinetics with the aggregate of two phases in equilibrium just as if it were one single phase. Dr. HOFMANN's "Verteilungswert" in heterogeneous reactions is a case in

point. So is the apparent volume of a stage in chromatography which is used if one wishes to describe the retardation of a solute in the very simplest manner.

B. *Reduction to flow + reaction kinetics (isothermal homogeneous reactions in stirred vessels, etc.)*—The influence of the holding-time distribution on the progress of chemical reactions has been discussed by several authors (Prof. KRAMERS, Prof. WICKE, Prof. DANCKWERTS, Dr. RIETEMA, Prof. SCHOENEMANN).

I found Prof. KRAMER's simple examples very enlightening when he demonstrated that the yield of a chemical reaction (other than first-order) in a flowing system cannot be found by simply combining a result from hydrodynamics (the holding-time distribution) with a result from chemical kinetics (the yield of a batch reaction as a function of time). One has, instead, to start from the combined first principles of both fields. Indeed one and the same holding-time distribution, produced in different ways, could produce different results.

Herr Prof. WICKE hat die Fälle, wo die Verweilzeit allein den Umsatz bestimmt, näher, ausgearbeitet.

Wenn bei der Vergrößerung des Reaktors bei konstanter Verweilzeit auch der Umsatz gleich bleiben soll, muss auf jeden Fall das Verweilzeit-spektrum ungeändert bleiben. Auch sollen z.B. keine Phasengrenzflächen mit veränderlicher Grenzschichtdicke da sein und soll keine axiale Diffusion auftreten.

Prof. DANCKWERTS has compared the continuous single tank reactor in which—as usual—equilibrium is reached, with one which is merely a device for producing an exponential holding-time distribution, while the streams maintain their identity. The difference is evaluated. Though it was questioned in the discussion whether this case is of any practical importance—and, for miscible fluids, it probably is not—it merits watching. A similar effect for reactions between two immiscible liquids was elaborated by Dr. RIETEMA in his paper.

Prof. SCHOENEMANN hat den Umsatz in Rührkesselskaskade bei Reaktionen 1. und 2. Ordnung in graphischer Weise bequem dargestellt.

The problem of maximum yield has been extended

further in two directions, viz.:

Dr. HOFMANN discussed the extraction of an intermediary product (furfural) which is capable of decomposition;

Prof. SCHOENEMANN mentioned the removal of furfural by a simultaneous distillation process.

Prof. DENBIGH discussed the optimum temperature sequence to produce maximum yield.

C. *Reactions of simple order (zero or first) as opposed to reactions of complex order (higher or fractional)*—The prime reason for discussing reactions of simple order—there is no need to cite any author in particular—is one of sheer necessity.

Only Prof. LETORT did not need to avoid reactions of more complex order. Here, too, he would obtain manageable integrals.

If kinetics is combined with other mechanisms—say, in simultaneous diffusion and chemical reaction (Prof. WICKE and Dr. VAN DE VUSSE)—the difference between first and other order reactions is one between linear and non-linear differential equations. This difference is much more serious.

Laboratory experimenters may use the excuse that they make the equation linear by keeping other concentrations constant. Thus Prof. KRAMERS and Mr. NYSING absorbed  $\text{CO}_2$  in a buffering solution. For technical purposes this is a serious limitation.

Dr. VAN HEERDEN has been asked by Mr. DE PAUW about the limitations of his approach which was also confined to first-order reactions. It appeared that the reactions were close enough to equilibrium to make this a reasonable assumption.

Zero-order reactions also afford a comparatively simple treatment. Dr. RIETEMA in his study on interaction in the dispersed phase considered a problem which was absent for first-order reactions and could be studied for zero order reactions, so that qualitative conclusions could be drawn for other values of the order.

D. *Physical rate constant versus chemical rate constant*—I now come to the very important point of dividing overall resistances into component parts

Chemical engineers are very fortunate indeed if they can either neglect physical resistances or assume the reaction to be so fast that there is always instantaneous chemical equilibrium.

If the chemical reaction is very fast the operation can be carried out in the equipment ordinarily used for physical contact.

Dr. BRÖTZ und Dr. SCHNUR haben die  $\text{NO}_2$ -Absorption untersucht, deren Ablauf nur von einem physikalischen Widerstand bestimmt wird und die in gewöhnlichen Absorptionskolonnen verläuft.

Many other gas absorption processes are also carried out in ordinary absorption columns. Of course we still need the chemical equilibrium relation and this may have special properties. The strong deviation from Henry's Law in the absorption of  $\text{H}_2\text{S}$  in alkaline solutions may still impose special features on the absorption process.

If the chemical reaction is slow and the physical mass transfer good enough, the chemical engineer is relieved of his scaling-up problems and an enlarged version of the laboratory equipment will suffice.

In Prof. WICKE's and Dr. VAN DE VUSSE's discussions we also saw the intermediate region where the reaction is proportional to the square root of the product  $Dk$ .

The film concept of mass transfer, though having great merits, has done much harm by being inadvertently applied to cases for which it was not meant.

Prof. WICKE's work on porous catalysts, of which there should be many more examples, presumably also in liquids, deserves to be widely known. The work by Prof. VAN KREVELEN and collaborators must also be mentioned in this respect.

The penetration theory covers another field where the film concept does not hold. Dr. OELE's study on the combustion of ammonia was one where a mass transfer process was solely rate determining, viz. the transfer of ammonia to the catalyst while the reaction was near-adiabatic.

E. *Repetition of identical steps*—Another principle for simplifying our description of what we are doing is to recognize steps repeated in a like manner and then to use the principles of Statistics.

In physics, statistics is commonly applied to the behaviour of molecules (Maxwell's Distribution, diffusion, etc.).

In chemical engineering we have to deal with the larger scale of eddy diffusion in turbulence and in flow through packed beds and the still larger scale

of statistics of flow through system of apparatus in series.

These have been mentioned by Prof. VAN KREVELEN and by Prof. KRAMERS, who discussed the concepts of effective axial diffusivity and the holding-time distribution.

In chemical reaction engineering there is room for a further application of statistics, namely to apply the laws of chance to multiple substitution reactions.

*F. The differential reactor*—In the reactor the reaction proceeds differently at various points (in a continuous reactor) or instants (in a batch reactor) due to the variation of the reaction conditions (concentrations, temperature) as the reaction proceeds. The yield is found by an integration. Better information is obtained by a differential process, however.

The continuous differential reactor was mentioned by Prof. WICKE and used by Mr. NYSING and Prof. KRAMERS.

The batch differential reactor was advocated by Prof. LETORT when he explained his preference for slopes of yields versus time curves.

*G. The theory of similarity*—The theory of similarity is a very powerful tool to find new solutions from old ones.

Prof. WICKE's "Verweilzeitprozesse" belong in this domain. We have, however, been more active in this Symposium to find the very first solution from first principles. It is probably proper to leave the theory of similarity to the Symposium on "Scaling-up of Chemical Plants and Processes" (London, 28-29 May 1957).

*H. Over-simplification*—I could not conclude this survey without warning against over-simplification. I do not refer to the deliberate over-simplification by those chemical engineers who carefully state what they had to assume to make their problems at all tractable by the usual tools of mathematics, physics and chemistry and knew the risks of what they were doing.

However, the cases are numerous where, for example, a rate of dissolution of oxygen was measured but interpreted as an oxidation rate. The rate is in that case proportional to the oxygen partial pressure and independent of the concentration of substance oxidized. It is interesting to

note that the inverse of the latter statement is not necessarily true. Dr. VAN DE VUSSE, in his experiments on mercaptide oxidation, has taken care to stir well enough and offered conclusive proof that he did so. Curiously enough, even then, and very unexpectedly, the oxidation rate in the interval of practical interest is still proportional to the oxygen pressure and independent of the mercaptide concentration. This is a warning not to conclude lightly that the wrong thing has been measured.

It may not be unreasonable to assume that chemical engineers are in a better position to judge these matters than chemists and physicists. I recall Prof. VAN DIJCK in my company emphasizing very strongly that the chemical engineers have a debt to repay by advising chemists and physicists when fluid-flow, heat and mass transfer tend to become simplified to the extent of losing essential aspects. For instance, by assuming plug flow in packed beds one eliminates eddy diffusion and wall effects, but, in fact, it may be essential to consider these factors. Prof. KRAMERS in his paper made observations to this effect (mass transfer in fixed beds).

#### V. Observations regarding nomenclature

Quite unrelated to the line of thought in the above, mention should also be made of a few items regarding nomenclature and way of expression.

Prof. KRAMERS used different words for *mixing* (of miscible liquids) and *contacting* (of different phases). We might perhaps at last get rid of that monstrosity "mixing of immiscible liquids".

In the discussion with Dr. VAN DE VUSSE it became apparent that it was essential to distinguish clearly between *rates* and *rate constants*.

Prof. WICKE's expression "*Verweilzeitprozesse*" was considered in the discussion to refer to a manner or possibility of scaling-up rather than to a particular process.

The concepts of *heterogeneous* and *homogeneous* reactions are still vague. Some take into account the number of phases, others the seat of the reaction.

In a discussion between Prof. WICKE and Prof. KRAMERS the two ways of expressing a Nusselt Group were exposed, one using a thickness of a boundary layer, the other replacing this by the ratio of a conductivity to a transfer coefficient.

Final considerations and review of the symposium

*Closing remark*

I hope that my summary of the ways and means to take things easy has given you some comfort

before going home, after our Symposium Committee, by the very nature of these subjects, has tried to make things very hard for you.

VOL.  
8  
1958

Im Namen der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wessen hielt Dr. BRETSCHNIEDER eine kurze Rede, in der er dem Symposiumskomitee und besonders dessen Vorsitzenden, Dr. Ir. J. C. VLUGTER, dankte für die umfangreiche und wichtige Arbeit, die sie verrichtet hatten um diese zwölfte Veranstaltung der Föderation zu ermöglichen.



## Closing Address

by Dr. D. J. GERRITSEN

Mr. CHAIRMAN, LADIES, and GENTLEMEN,

As President of the Section for Chemical Engineering of the Royal Institute of Engineers it is a great honour for me to thank all those who have contributed to the present Symposium.

In doing so, I am also speaking on behalf of the President of the Section for Industrial Chemistry of the Royal Dutch Chemical Society.

In the first place, I wish to thank the Symposium Committee and Professor VAN KREVELEN, who has suggested to choose chemical reaction engineering as the subject matter.

I should like to make special mention of the following names. Dr. VLUGTER, who is a member of the Directory Board of the European Federation, has once again proved to be the right man in the right place to act as the captain of the team organizing such an event. He has been greatly assisted by Dr. RIETEMA, who has done a tremendous lot of work, the results of which we have all experienced in the past few days; further by Dr. VAN DER VLIES for the financial part of the work, Miss LAND and Miss DIEHL for the administration and Mr. DE BOER and Miss WAGEMAKER for the translation work.

MEINE DAMEN UND HERREN,

Als Präsident der Abteilung Chemie-Ingenieur-Wesen des Königlichen Instituts für Ingenieure habe ich soeben den Herren des Symposiumkomitees gedankt für die umfangreichen Arbeiten, die sie bei der Vorbereitung des Symposiums geleistet haben.

Ich habe dabei den Anteil des Herrn Dr. VLUGTER, der vielen von Ihnen als Mitglied des Direktionskomitees der Europäischen Föderation wohlbekannt ist, besonders hervorgehoben.

Ich möchte aber auch den Herren Vorsitzenden der verschiedenen Sitzungen, den Diskussionsteilnehmern und nicht zuletzt den Herren Vortragenden selbst herzlich danken für alles, was sie geleistet haben.

Ich werde hier nicht die wissenschaftliche Seite des Symposiums besprechen, das hat Herr Dr. KLINKENBERG schon getan. Nur möchte ich darauf hinweisen, dass ein solches Symposium nicht bloss eine wissenschaftliche Manifestation ist. Es ist ebenfalls eine Manifestation europäischer Zusammenarbeit, der wir heutzutage sosehr bedürfen.

Wir Niederländer haben uns sehr gefreut, Sie hier empfangen zu können und ich möchte besonders dem Herrn Bürgermeister von Amsterdam danken für die Lebenswürdigkeit, mit der er unsere Gäste empfangen hat umsomehr weil dieser Empfangabend im Städtischen Museum stattfand, wo man etwas vom kulturellen Leben in den Niederlanden hat spüren können. Diese Kultur wurzelt hauptsächlich im siebzehnten Jahrhundert, unsrem Goldenen Zeitalter.

In seiner Antwort auf die Rede des Herrn Bürgermeisters hat Herr Professor LETORT gezeigt, dass er die Bedeutung dieser Umgebung richtig gefühlt hat, indem er darauf hinwies, dass französische Gelehrte in den Niederlanden die Freiheit des Gedankens und des Wortes fanden, die sie damals in Frankreich entbehren mussten. Gestatten Sie mir darum, dass ich jetzt in französischer Sprache fortfahre.

MESDAMES, MESSIEURS,

Je viens de dire qu'un symposium comme celui auquel nous avons assisté est plus qu'une manifestation scientifique. C'est aussi une manifestation de coopération européenne.

J'ai mentionné le fait que le Professeur Letort, dans sa réponse au Bourgmestre d'Amsterdam, a parlé de la liberté de pensée et de parole que des savants français ont trouvée dans notre pays à des moments où ils étaient privés de cette liberté dans leur patrie.

Nous nous sommes reconnaissants au Professeur Letort de ces paroles. Car nous nous réalisons que notre pays n'est pas seulement le pays des fleurs et des polders que nous avons conquis à la mer, mais surtout le pays où la liberté et la tolérance, qui sont les conditions indispensables d'un développement libre de la science, ont été considérées à travers les siècles comme les premières vertus de la nation.

Ces fleurs et ces polders déséchés, ils ont figuré sur le programme non-scientifique du symposium. Nous espérons vivement que, dans des manifestations futures dans le cadre européen, aussi les grandes valeurs culturelles dont je viens de parler accompagneront le programme.

Et avec ces paroles je déclare le symposium sur le génie des réactions chimiques fermé.